



⑫ Offenlegungsschrift  
⑬ DE 195 29 298 A 1

⑬ Int. Cl. 6:  
C 11 D 1/83

D1

DE 195 29 298 A 1

⑭ Aktenzeichen: 195 29 298.7  
⑭ Anmeldetag: 9. 8. 95  
⑭ Offenlegungstag: 15. 2. 96

⑮ Unionspriorität: ⑯ ⑰ ⑱

12.08.94 JP 6-211929

⑯ Anmelder:

Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑰ Vertreter:

Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und  
Rechtsanwälte, 81925 München

⑯ Erfinder:

Yamashita, Hiroyuki, Wakayama, JP; Toyoda, Koji,  
Wakayama, JP; Sakae, Masaaki, Wakayama, JP;  
Yamada, Yasuji, Wakayama, JP; Kubota, Teruo,  
Wakayama, JP; Kogurusu, Hiroshi, Wakayama, JP

⑯ Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats

⑯ Das Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats umfaßt die folgenden Schritte:

- (I) Vermischen der folgenden Komponenten (I) bis (III):
  - (I) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wässrige Lösung eines nichtionischen Tensids; (II) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; (III) ein Alkali-Bulider und/oder ein eikelsicher, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff, um ein Gemisch der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien zu erhalten, das das nichtionische Tensid als Haupttensid-Komponente enthält; und
  - (II) Erwärmen des in Schritt (I) erhaltenen Gemisches in einem Rührmischer mindestens bis zu einer Temperatur, die geeignet ist, die Säurevorstufe des anionischen Tensids zu neutralisieren, und Granulieren während der Rührmischer zur Erhöhung der Schüttdichte taumelt, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat mit einer Schütt-dichte von 0,6 bis 1,2 g/ml erhalten wird.

DE 195 29 298 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 12.95 508 057/703

## Beschreibung

## FACHGEBIET DER ERFINDUNG

5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats, das ein nichtionisches Tensid als Haupttensid-Komponente enthält und das eine geringe Zusammensetzungsbeschränkung hat, eine hohe Schüttdichte, ausgezeichnete Fluiditätseigenschaften des Pulvers aufweist und kein Zusammenbacken und keine Exsudation zeigt.

10

## DISKUSSION DES STANDES DER TECHNIK

15 Als Verfahren zur Herstellung einer pulverigen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Zusammensetzung, die ein nicht-  
ionisches Tensid enthält, ist ein Verfahren zur Herstellung einer körnigen Waschmittelzusammensetzung vorge-  
schlagen worden, das die Schritte der Herstellung eines nichtionischen Tensids in einer Wasch-(Reinigungs-)mit-  
tel-Aufschlämmung und Sprührocknung des resultierenden Gemisches umfaßt. Außer den hohen Anlagekosten  
und dem hohen Energieverbrauch bei diesem Verfahren wird das nichtionische Tensid durch heiße Luft beim  
Trocknen zerstellt, wodurch leicht Probleme durch Bildung von verunreinigenden Materialien auftreten und der  
20 Gehalt an nichtionischem Tensid vermindert wird und eine Verschlechterung der Tensideigenschaften auftritt.  
Zur Lösung dieser Probleme wurden die Arten und Mengen der nichtionischen Tenside eingeschränkt (japanische  
Offenlegungsschrift Nr. 61-85499) oder es mußten Zusatzstoffe, die nicht zur Waschleistungsfähigkeit  
beitragen, zugemischt werden (japanische Offenlegungsschrift Nr. 56-22394).

25 Die geprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 60-21200 offenbart ein Verfahren, das eine Herstellung  
von Builder-Basisperlen unter Verwendung eines Sprührocknungsverfahrens und Auftragen eines nichtionischen  
Tensids auf die Builder-Basisperlen umfaßt. Da allerdings in diesem Verfahren ein wasserfreier Phosphat-  
Builder als Builderbasis verwendet wird, ist die Haupt-Builderbasis lediglich auf die Herstellung Phosphor-haltiger  
Tenside beschränkt, so daß keine Phosphor-freien Tenside hergestellt werden können. Das Verfahren zur  
30 Herstellung der Builder-Basisperlen, die eine poröse äußere Oberfläche und innere Skeletstrukturen aufweisen,  
ist außerdem ziemlich kompliziert.

35 Die geprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 61-21997 offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen  
Herstellung eines Tensidgranulats, das die Schritte eines Hydratisierens und Anfeuchten eines waschaktiven  
Salzes unter Verwendung einer Agglomerationsvorrichtung, Röhren des angefeuchteten waschaktiven Salzes in  
einem dicht verschlossenen Behälter, imprägnieren mit einem nichtionischen oder anionischen Tensid und  
Trocknen des ganzen unter Erhalt eines Tensidgranulats, das selbst bei einer Langzeitlagerung frei von Zusam-  
menbacken ist, umfaßt. Da in diesem Verfahren die Agglomeration des hydratisierten und angefeuchteten wasch-  
aktiven Salzes mit einem Tensid imprägiert werden, ist allerdings ein Trocknungsprozeß im Anschluß an das  
35 Granulieren erforderlich, wodurch das Verfahren kompliziert wird. Der Anteil des nichtionischen Tensids, das in  
die Zusammensetzung gemischt wird, hängt stark von den Eigenschaften der agglomerierten Körnchen ab.

40 Wenn der Anteil des nichtionischen Tensids erhöht wird, wird die herzustellenden agglomerierten Körnchen  
hohe Öl-absorbierende Eigenschaften, was die Menge an wasserfreiem Waschmitteltensidsalz, die in der Zusam-  
mensetzung enthalten ist, unerwünscht groß macht. Mit anderen Worten, die Beschränkung bei der Zusam-  
mensetzung der Waschmitteltäkter ist groß. Zusätzlich wird der Herstellungsprozeß durch Hydrationsbedingun-  
gen und Trocknungsbedingungen unerwünscht kompliziert.

45 Die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 3-26795 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch-  
(Reinigungs-)mittel-Granulats, das gute Fluiditätseigenschaften, gute Löslichkeit und Dispergierbarkeit auf-  
weist, wobei das Verfahren die Schritte der Bildung von Zeolith-Agglomeraten, die einen Zeolithen, einen  
Füllstoff und ein wasserhaltiges Bindemittel enthalten, unter Verwendung einer Agglomerationsvorrich-  
tung, und außerdem die Bildung von Wasch-(Reinigungs-)mittel-Agglomeraten, die die obigen Zeolith-Agglom-  
erate und Tensidhaltige Wasch-(Reinigungs-)mittel-Komponenten enthalten, sowie Trocknen des Wasch-(Reinigungs-)mittel-Agglomerates umfaßt. Um Wasch-(Reinigungs-)mittel-Agglomerate zu erhalten, umfassen die  
50 Herstellungschrift allerdings mindestens fünf Schritte, was das gesamte Verfahren ziemlich kompliziert macht.  
Da es außerdem wesentlich ist, Agglomerate zu bilden, die Zeolith als Hauptkomponente enthalten, entstehen  
die Probleme, daß die Einschränkung bei der Zusammensetzung des Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats groß  
ist.

55 Die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 62-263299 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer granu-  
lierten Wasch-(Reinigungs-)mittel-Zusammensetzung, das die Schritte eines gleichmäßigen Knetens eines nicht-  
ionischen Tensids und eines Builders unter Bildung eines festen Tensids und anschließendes Zerkleinern des  
festen Wasch-(Reinigungs-)mittels umfaßt. Allerdings ist es in diesem Verfahren schwierig, ein nichtionisches  
Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat mit guten Fluiditätseigenschaften zu erhalten; es werden große Mengen  
60 unerwünschter feiner Partikel produziert. Außerdem muß die Gesamtmenge an Zeolith und leichtem Natrium-  
carbonat in dem Bereich zwischen 50 und 80 Gew.-Teile fallen, wodurch die Beschränkung in der Zusammenset-  
zung zum Mischen eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats groß wird. Darüber hinaus offen-  
bart die japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 61-89300 ein Verfahren zur Herstellung eines Granulatpro-  
duktes, das nichtionisches Tensid enthält, wobei das Verfahren die Schritte des Vermischens eines wasserlösli-  
chen körnigen Pulvers und Siliciumdioxid-Pulvers, Versprühen eines nichtionischen Tensids auf das oben ge-  
nannte Gemisch und Zusetzen eines Zeoliths oder Calciumcarbonat-Pulver zu dem resultierenden Gemisch  
65 umfaßt. Da das Pulver in diesem Verfahren unter Verwendung eines Granulators mit drehbarer Trommel

gemischt und granuliert wird, ist es allerdings unmöglich, ein granuliertes Produkt, das ein nichtionisches Tensid enthält, mit hoher Schüttdichte zu erhalten.

Auch die japanische Offenlegungsschrift Nr. 5-209200 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines granulierten Produktes, das ein nichtionisches Tensid enthält, wobei das Verfahren die Schritte Röhren und Mischen eines Gemisches aus Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien, die ein nichtionisches Tensid als Haupt-Tensid-Komponente enthalten, in einem Rührmischer, welcher eine Rührwerksschwelle entlang der Mittellinie des Innenrads, Rührblätter entlang der Rührwellen angeordnet sowie einen Zwischenraum, der beim Rotieren der Rührblätter zwischen den Rührblättern und einer Wand des Rührmischers gebildet wird, umfaßt, um dadurch eine Schicht aus Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien, die an der Wand des Rührmischers haftet, zu bilden; und Granulieren des erhaltenen Gemisches unter Erhöhung der Schüttdichte der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien durch die Rührblätter umfaßt. Da das nichtionische Tensid durch die Kapillarkräfte oder die Oberflächenadsorption der pulvrigen Ausgangsmaterialien getragen wird, ist die tragende Kraft schwach, so daß keine ausreichende Haftung des Pulvers, das das nichtionische Tensid enthält, an der Vorrückung beim Fördern erreicht werden kann, oder daß keine ausreichende Hemmung der Exsudation beim Verpacken des Pulvers in Papierbehälter erreicht werden kann. Ferner offenbart die japanische Offenlegungsschrift Nr. 4-227701 ein pulverförmiges Wasch-(Reinigungs-)mittel, das durch Versprühen eines nichtionischen Tensids auf spritgetrocknete Partikel, die ein anionisches Tensid und eine Seife enthalten, hergestellt wird. Allerdings kann in diesem Verfahren das nichtionische Tensid nicht in großer Menge zugemischt werden, so daß unerwünschterweise leicht eine Exsudation auftritt.

Darüber hinaus offenbart die japanische Patentschrift Nr. 52-30962 ein Verfahren zur Herstellung eines pulvrigen schweren Wasch-(Reinigungs-)mittels, das die Schritte des Neutralisierens einer Fettsäure oder einer Fettsäure, die ein nichtionisches Tensid enthält, mit hydratisiertem pulverförmigen Natriumcarbonat, das einen Wassergehalt von über 20% hat, in einem Temperaturbereich zwischen einer Temperatur von nicht unter dem Schmelzpunkt der Fettsäure bis 100°C. Da das nichtionische Tensid nicht in großer Menge enthalten ist, kann allerdings kein Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat hergestellt werden, das ein nichtionisches Tensid als Haupt-Tensid-Komponente enthält. Demnach kann nach diesem Verfahren kein Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat mit hoher Schüttdichte erhalten werden. Da darüber hinaus keine Builder-Komponenten zugemischt werden, wird die Beschränkung in der Zusammensetzung des Wasch-(Reinigungs-)mittels groß.

Die japanische Offenlegungsschrift Nr. 6-507197 offenbart, daß mindestens eine der Komponenten: Polyethylenglycole, Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Ethylen, nichtionische Tenside, Glycerinether und Fettsäuren in Bindemitteln für Granulatzusammensetzungen verwendet werden können. Allerdings offenbart die Literaturstelle in einfacher Weise, daß jede der obigen Komponenten für die Granulatzusammensetzung verwendet werden kann, und es wird in der Lehre darüber geschwiegen, daß ein Alkalisierungsmittel, eine Fettsäure (eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist) und ein nichtionisches Tensid in Kombination verwendet werden. Auch die Bildung eines gelieferten (festen) Produktes mit dem nichtionischen Tensid und die dadurch erzielten Wirkungen werden weder nahe gelegt noch gelehrt.

Dementsprechend besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats, das ein nichtionisches Tensid als Haupttensidkomponente enthält, und das eine hohe Schüttdichte hat und ferner ausgezeichnete Pulver-Fluidität aufweist und kein Zusammenbacken zeigt. Als Resultat intensiver Untersuchungen stellten die Erfinder der vorliegenden Erfindung fest, daß nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat durch die Schritte des Vermischens eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäbrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, eines Alkali-Builders und eines alkalischen, porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffes, der als Alkalisierungsmittel zur Neutralisierung der obigen Säurevorstufe verwendet wird, wodurch ein koaguliertes (geliefertes) Produkt, das ein nichtionisches Tensid enthält, gebildet wird; und Granulieren unter Verwendung des obigen koagulierten (gelarteten) Produktes als Bindemittel in einem Rührmischer, wobei das Gemisch der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien zur Erhöhung der Schüttdichte getaumelt wird, hergestellt werden kann. Auf der Basis dieser Feststellung wurde die vorliegende Erfindung vollendet.

Der Kern der vorliegenden Erfindung ist wie folgt:  
(I) Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats, das die folgenden Schritte umfaßt:

(I) Vermischen der folgenden Komponenten (I) bis (III):

(I) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäbrige Lösung eines nichtionischen Tensids;  
(II) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist;  
(III) ein Alkali-Builder und/oder ein alkalischer, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff,

um ein Gemisch der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien, das die nichtionische Tensid als Haupttensidkomponente enthalten, zu erhalten; und

(II) Erwärmen des in Schritt (I) erhaltenen Gemisches mindestens zu einer Temperatur, die geeignet ist, die Säurevorstufe des anionischen Tensids zu neutralisieren, in einem Rührmischer, und Granulieren, wobei der Rührmischer taumelt, um dadurch die Schüttdichte zu erhöhen, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat mit einer Schüttdichte von 0,6 bis 1,2 g/ml erhalten wird;

(2) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem das nichtionische Tensid ein Polyoxyethylenalkylether ist, welcher ein Ethylenoxid-Addukt mit einem linearen oder verzweigten, primären oder sekundären Alkohol, der 10 bis 20 Kohlenstoffatome hat, ist, wobei das Addukt Ethylenoxid mit einer durchschnittlichen Molzahl von 5 bis 15 enthält;

(3) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem die wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids eine wäßrige Lösung eines Polyoxyethylenalkylethers ist, wobei der Polyoxyethylenalkylether ein Ethylenoxid-Addukt mit einem linearen oder verzweigten, primären oder sekundären Alkohol, der 10 bis 20 Kohlenstoffatome hat, ist, wobei das Addukt Ethylenoxid mit einer durchschnittlichen Molzahl von 5 bis 15 enthält und wobei der Wassergehalt der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids nicht mehr als 15 Gew.-% ist;

5 Wassergehalt der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids nicht mehr als 15 Gew.-% ist;

(4) das Verfahren, das in einem der Absätze (1) bis (3) oben beschrieben ist, in dem die Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, aus der aus gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylschwefelsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und Polyoxyethylenalkyletherschwefelsäuren, deren Alkyl-Elemente 10 bis 22 Kohlenstoffatome haben und deren Ethylenoxid-Elemente eine durchschnittliche Molzahl von 0,2 bis 2,0 haben, bestehenden Gruppe ausgewählt ist;

(5) Das in einem der Abschnitte (1) bis (4) oben beschriebene Verfahren, in dem die Menge der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, aus der aus gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylschwefelsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und Polyoxyethylenalkyletherschwefelsäuren, deren Alkyl-Elemente 10 bis 22 Kohlenstoffatome haben und deren Ethylenoxid-Elemente eine durchschnittliche Molzahl von 0,2 bis 2,0 haben, bestehenden Gruppe ausgewählt ist;

(6) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem der Alkali-Builder aus der aus organischen oder anorganischen Bildern, von denen jeder als wäßrige Lösung oder dispergierte Lösung bei 20°C und einer Konzentration von 1 g/l einen pH von nicht weniger als 8 hat, jeder eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 500  $\mu$ m hat, bestehenden Gruppe, ausgewählt ist;

(7) das in (6) oben beschriebene Verfahren, in dem Alkali-Builder aus einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der aus Tripolyphosphaten, Carbonaten, Sulfiten, Silicaten, kristallinen Aluminosilikaten, Citraten, Polycrylates, Salzen von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure und Polyglyoxylaten, die jeweils eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 500  $\mu$ m haben, bestehenden Gruppe, besteht;

(8) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff die folgenden Eigenschaften hat:

(a) als wäßrige oder dispergierte Lösung mit einer Konzentration von 1 g/l bei 20°C einen pH von nicht weniger als 8;

(b) eine Mikroporen-Kapazität, gemessen mit einem Quicksilber-Porosimeter, von 100 bis 600  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ ;

30 (c) eine spezifische Oberfläche gemäß dem BET-Verfahren von 20 bis 700  $\text{m}^2/\text{g}$ ; und  
(d) eine Öl-absorbierende Kapazität gemäß JIS K 5101 von nicht weniger als 100 ml/100 g,

wobei der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff eine durchschnittliche Partikelgröße oder eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu$ m hat;

(9) das in (8) oben beschriebene Verfahren, in dem der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff aus einer oder mehreren Verbindungen besteht, die aus der aus amorphen Aluminosilikaten und Calciumsilikaten bestehenden Gruppe ausgewählt sind und die eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu$ m haben;

(10) das in (9) oben beschriebene Verfahren, bei dem der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff ein amorphes Aluminosilicat ist, das einen Wassergehalt von 15 bis 30 Gew.-% hat, eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 0,1  $\mu$ m und eine durchschnittliche Partikelgröße seiner Agglomeration von nicht mehr als 50  $\mu$ m aufweist;

(11) das in (1) oben beschriebene Verfahren, bei dem Schritt (I) durchgeführt wird, indem eine gemischte Lösung, die durch Mischen des nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids mit der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, erhalten wird, verwendet wird; und anschließend Schritt (II) durchgeführt wird, indem auf eine Temperatur nicht unter einem Schmelzpunkt der erhaltenen gemischten Lösung erwärmt wird;

(12) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem Schritt (I) durchgeführt wird, indem das nichtionische Tensid und/oder die wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids sowie die Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, ohne vorheriges Vermischen zugegeben werden; und anschließend Schritt (II) durchgeführt wird, indem auf eine Temperatur nicht unter dem höchsten Schmelzpunkt unter den zugesetzten Komponenten erwärmt wird;

(13) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem ein neutraler oder saurer Builder und/oder sprühgetrocknete Partikel derselben in irgendeiner Stufe in Schritt (I) zugesetzt werden;

55 (14) das in (13) oben beschriebene Verfahren, dem der saure oder neutrale Builder aus der aus organischen oder anorganischen Bildern, die, wenn sie als wäßrige Lösung oder dispergierte Lösung hergestellt sind, in einer Konzentration von 1 g/l bei 20°C einen pH von weniger als 8 haben, bestehenden Gruppe ausgewählt ist;

(15) das in (14) oben beschriebene Verfahren, in dem der neutrale oder saure Builder aus einer oder mehreren Verbindungen besteht, die aus der aus Natriumsulfat, Zitronensäure, Polycrylsäuren, partiell neutralisierten Polycrylsäuren, Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, und partiell neutralisierten Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure bestehenden Gruppe ausgewählt ist;

(16) das in (13) oben beschriebene Verfahren, in dem die sprühgetrockneten Partikel Partikel sind, die durch Sprühtröcknen einer Aufschlämmlung, die ein oder mehrere organische oder anorganische Builder enthält, erhalten wird;

65 (17) das in (16) oben beschriebene Verfahren, in dem die sprühgetrockneten Partikel Partikel sind, die durch Sprühtröcknung einer Aufschlämmlung, welche eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Carbonaten, kristallinen Aluminosilikaten, Citraten, Natriumsulfat, Sulfiten, Polycrylates, Salzen von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyglyoxylaten, anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und

fluoreszierenden Farbstoffen bestehenden Gruppe, enthält, erhalten werden;

(18) das in (1) oder (13) beschriebene Verfahren, in dem die Menge der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien, die in Schritt (I) verwendet werden, aus den folgenden Zusammensetzungen (a) oder (b) ausgewählt wird:

(a) insgesamt 10 bis 60 Gew.-Teile der folgenden Komponenten: nichtionisches Tensid und/oder wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids, und Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; 40 bis 90 Gew.-Teile Alkali-Builder und/oder alkalischer, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff; und 0 bis 10 Gew.-Teile neutraler oder saurer Builder;

(b) insgesamt 10 bis 60 Gew.-Teile der folgenden Komponenten: nichtionisches Tensid und/oder wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids, und Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; 10 bis 80 Gew.-Teile Alkali-Builder und/oder alkalischer, poröser Öl-absorbierender Trägerstoff; 0 bis 10 Gew.-Teile neutraler oder saurer Builder; und 10 bis 80 Gew.-Teile sprühgetrocknete Partikel;

(19) das in (1), (11) oder (12) oben beschriebene Verfahren, bei dem Schritt (II) unter Verwendung eines Rührmischers, der mit einer Ummantelung ausgestattet ist, welche dazu geeignet ist, warmes Wasser durchfließen zu lassen, wobei die Temperatur des warmen Wassers, das in der Ummantelung fließt, auf eine Temperatur eingestellt ist, die höher ist als (A) oder (B), die unten definiert werden, durchgeführt wird:

(A) ein Schmelzpunkt der folgenden gemischten Lösung für den Fall, daß Schritt (I) unter Verwendung einer wärmischen Lösung ausgeführt wird, welche durch Vermischen des nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids mit der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, erhalten wird;

(B) ein Schmelzpunkt der folgendem Verbindung, die den höchsten Schmelzpunkt unter den folgenden Komponenten hat, in dem Fall, wo Schritt (I) durch Zugabe des nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids und der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, ohne vorheriges Vermischen ausgeführt wird;

(20) das in (19) oben beschriebene Verfahren, in dem der Granulierungsprozeß von Schritt (II) in einem Rührmischer, der eine Rührwerkswelle entlang einer Mittellinie des horizontalen Zylinders und Rührblätter, die an der Rührwerkswelle angeordnet sind, umfaßt, durchgeführt wird;

(21) das in (20) oben beschriebene Verfahren, in dem der Granulierungsprozeß unter den Bedingungen einer Froude-Zahl von 1 bis 4, bezogen auf die Rotation der Rührblätter, die in dem in Schritt (II) eingesetzten Rührmischer angeordnet sind, durchgeführt wird;

(22) das in einem der Absätze (19) bis (21) beschriebene Verfahren, in dem der Granulierungsprozeß in Schritt (II) 2 bis 20 min lang durchgeführt wird.

(23) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem Schritt (I) und Schritt (II) in demselben Mischer ausgeführt werden;

(24) das Verfahren, das in einem der Abschnitte (1) bis (23) oben beschrieben ist, und das ferner ein Vermischen des granulierten Produktes, das in Schritt (II) erhalten wird mit feinem Pulver umfaßt, um dadurch Oberflächen des granulierten Produktes mit feinem Pulver zu überziehen;

(25) das in (24) oben beschriebenes Verfahren, in dem das feine Pulver eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht über 10 µm aufweist, und in dem die Menge des verwendeten feinen Pulvers 0,5 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile granuliertes Produkt, ist;

(26) das in (25) oben beschriebene Verfahren, in dem das feine Pulver aus einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der aus kristallinen oder amorphen Aluminosilikaten und Calciumsilicaten bestehenden Gruppe, besteht;

(27) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem das erhältliche nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat eine durchschnittliche Partikelgröße von 250 bis 800 µm hat;

(28) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem das erhältliche nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat eine Fließzeit von nicht mehr als 10 s hat, wobei die Fließzeit ein Zeitraum ist, der zum Herabtropfen von 100 ml Pulver aus einem Trichter, der bei der Messung der Schüttdichte gemäß JIS K 3362 verwendet wird, erforderlich ist; und

(29) das in (1) oben beschriebene Verfahren, in dem das erhältliche nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat ein Zusammenbacken mit einer Siebpermeabilität von nicht weniger als 90% aufweist.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung wird nun unten detailliert beschrieben.

Das Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats der vorliegenden Erfindung umfaßt den Schritt (I) und den Schritt (II), die jeweils unten detailliert erläutert werden.

#### SCHRITT (I)

In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung umfaßt Schritt (I) ein Vermischen der folgenden Komponenten (I) bis (iii):

- (i) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensid;
- (ii) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist.

Obgleich die nichtionischen Tenside, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, nicht besonders limitiert sind, werden jene, die bei 40°C flüssig oder pastenförmig vorliegen und die einen HLB im Bereich von 9,0 bis 16,0 haben, wegen ihrer ausgezeichneten Fleckenentfernungseigenschaften, Schäumeigenschaften und Schaumbrechungseigenschaften bevorzugt verwendet. Der hier zitierte HLB ist in der unten angegebenen Literaturstelle definiert. Der HLB wird speziell von W. C. Griffin in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, dritte Ausgabe (M. Grayson ed.), Band 8, Seiten 900 bis 930, veröffentlicht von Wiley Interscience, New York 1979, definiert.

Beispiele für die nichtionischen Tenside, die als Haupt-Tensid-Komponente eingesetzt werden, umfassen Polyoxylethylenealkylether und Polyoxylethylenealkylalkylether, wobei Polyoxylethylenealkylether, die Ethylenoxid-Addukte mit einem linearen oder verzweigten, primären oder sekundären Alkohol, der 10 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 15 Kohlenstoffatome, bevorzugter 12 bis 14 Kohlenstoffatome hat, sind, welche Ethylenoxid mit einer durchschnittlichen Molzahl von 5 bis 15, bevorzugter 6 bis 12, noch bevorzugter 6 bis 10 enthalten, bevorzugt werden. Die obigen Polyoxylethylenealkylether enthalten im allgemeinen noch eine große Menge an Ethylenoxid-Addukten mit einer geringen Ethylenoxid-Molzahl, wobei Ethylenoxid-Addukte, die eine Molzahl für Ethylenoxid von 0 bis 3 haben, in einer Menge von nicht mehr als 35 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 25 Gew.-% bevorzugt werden. Außerdem können sowohl das nichtionische Tensid als auch die wässrige Lösung des nichtionischen Tensids der Wasch-(Reinigungs)-mittel-Zusammensetzung zugemischt werden. Bei Verwendung des nichtionischen Tensids in Form einer wässrigen Lösung des nichtionischen Tensids läuft die Neutralisierungsreaktion des Alkali-Builders und/oder des alkalischen, porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffs mit der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, effektiv ab. Die nichtionischen Tenside, die bei der Herstellung einer wässrigen Lösung derselben verwendet werden, können die selben Materialien sein, die oben erwähnt wurden. Unter den wässrigen Lösungen eines nichtionischen Tensids werden insbesondere wässrige Lösungen von Polyoxylethylenealkylethern bevorzugt, wobei die Polyoxylethylenealkylether Ethylenoxid-Addukte mit einem linearen oder verzweigten, primären oder sekundären Alkohol, der 10 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 15 Kohlenstoffatome, bevorzugter 12 bis 14 Kohlenstoffatome hat, sind und die Addukte Ethylenoxid mit einer durchschnittlichen Molzahl von 5 bis 15, vorzugsweise 6 bis 12, noch bevorzugter 6 bis 10 enthalten.

Der Wassergehalt der wässrigen Lösung des nichtionischen Tensids beträgt nicht mehr als 15 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%. Unter dem Gesichtspunkt einer Verhinderung der Kristallisation des Gemisches und der Herstellung einer Mischung mit hoher Viskosität beträgt der Wassergehalt vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%. Beispiele für die Säurevorstufe von anionischen Tensiden, die zu einer Lamellenorientierung fähig sind, umfassen jene, die in (a) oder (b) angegebenen Eigenschaften haben:

(a) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, dadurch charakterisiert, daß ein Gemisch, das wie folgt erhalten wird, bei Beobachtung mit einem Polarisationsmikroskop anisotrope Eigenschaften zeigt, wobei das Gemisch durch Vermischen der Säurevorstufe eines anionischen Tensids mit einem nichtionischen Tensid und/oder einer wässrigen Lösung eines nichtionischen Tensids und Neutralisieren der obigen Komponenten mit Natriumcarbonat hergestellt wird.

Das Verfahren zur Bestätigung der anisotropen Eigenschaften ist folgendes: 80 Gew.-Teile eines nichtionischen Tensids, 20 Gew.-Teile einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, die zur Bestätigung anisotroper Eigenschaften verwendet wird, Natriumcarbonat-Pulver (durchschnittliche Partikelgröße: etwa 5  $\mu$ m) in ausreichender Menge zum Neutralisieren der Säurevorstufe werden in einem Hochgeschwindigkeitsmischer (Homogenisator) bei einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt der obigen Säurevorstufe kräftig gemischt, um dadurch die Komponenten zu neutralisieren. Nach Entnahme einer Probe aus dem obigen Gemisch und Erhitzen dieser zum Schmelzpunkt der Säurevorstufe wird die Probe auf 40°C gekühlt. Während die Probe bei der Temperatur von 40°C gehalten wird, erfolgt eine Betrachtung durch ein Polarisationsmikroskop (OPTIPHOT-POL, hergestellt von Nikon Corporation).

(b) Eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, dadurch charakterisiert, daß ein Gemisch, das wie folgt erhalten wurde, bei einer Röntgenkristallstrukturanalyse lamellenorientierte Peaks zeigt, wobei das Gemisch durch Vermischen einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids mit einem nichtionischen Tensid und/oder einer wässrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, und Neutralisieren der obigen Komponenten mit Natriumcarbonat hergestellt wird.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse wird folgendermaßen durchgeführt: Eine Probe, die ein nichtionisches Tensid und/oder eine wässrige Lösung eines nichtionischen Tensids sowie eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids in einem Gewichtsverhältnis von 80/20 bis 20/80 enthält, wird hergestellt. Die Probe wird einer Messung unterworfen, wobei ein Rigaku RAD-System (Röntgenstrahlquelle: Cu (K $\alpha$ ;  $\lambda = 1,5405$ ); Messungsbereich: 20° bis 30°) verwendet wird.

Obgleich die Säurevorstufen anionischer Tenside, die zu einer Lamellenorientierung fähig sind, und die in der vorliegenden Erfahrung verwendbar sind, nicht besonders limitiert sind, umfassen Beispiele dafür gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatome, vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome haben; Alkylschwefelsäuren, die 10 bis 22 Kohlenstoffatome haben, vorzugsweise Alkylschwefelsäuren, die 12 bis 14 Kohlenstoffatome haben;  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäuren mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen; und Polyoxyethylenalkylether-schwefelsäuren, deren Alkyl-Elemente 10 bis 22 Kohlenstoffatome haben und deren Ethylenoxid-Elemente eine durchschnittliche zusätzliche Molzahl von 0,2 bis 20 haben, vorzugsweise Polyoxyethylenalkylether-schwefelsäuren, deren Alkyl-Elemente 12 bis 14 Kohlenstoffatome haben und deren Ethylenoxid-Elemente eine durchschnittliche zusätzliche Molzahl von 0,5 bis 1,5 haben. Was die Anzahl der Kohlenstoffatome in den obigen Verbindungen angeht, so werden unter dem Gesichtspunkt der Waschkraft und des Geruchs Verbindungen bevorzugt, die weniger als 10 Kohlenstoffatome haben; und unter dem Gesichtspunkt der Waschkraft und der Löslichkeit werden solche Verbindungen, die nicht mehr als 22 Kohlenstoffatome haben, bevorzugt.

Die in der vorliegenden Erfahrung verwendeten Säurevorstufen sind vorzugsweise Fettsäuren. Die Säurevorstufe kann speziell eine oder mehrere Verbindungen sein, die aus der aus gesättigten Fettsäuren wie z. B. Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinäure, und ungesättigten Fettsäuren wie z. B. Ölsäure bestehenden Gruppe ausgewählt (wird) werden. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren wie Myristinsäure (z. B. "LUNAC MY-98", hergestellt von Kao Corporation) und Palmitinsäure (z. B. "LUNAC P-95", hergestellt von Kao Corporation).

Die Menge der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, beträgt außerdem 5 bis 100 Gew.-Teile, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-Teile, insbesondere 15 bis 50 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des nichtionischen Tensids und/oder der wässrige Lösung des nichtionischen Tensids. Unter dem Gesichtspunkt der Bildung eines koagulierten (gelösten) Produktes beträgt die Menge der Säurevorstufe vorzugsweise nicht weniger als 5 Gew.-Teile; und unter dem Gesichtspunkt, daß eine schlechte Löslichkeit des Gemisches verhindert werden soll, ist die Menge der Säurevorstufe vorzugsweise nicht höher als 100 Gew.-Teile.

In der vorliegenden Erfahrung wird/werden der Alkali-Builder und/oder der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff als Alkalisierungsmittel verwendet. Der Alkali-Builder bezieht sich hier auf eine oder mehrere organische oder anorganische Builder, die, wenn sie als wässrige Lösung oder dispergierte Lösung hergestellt werden, bei 20°C und einer Konzentration von 1 g/l einen pH von nicht weniger als 8 haben.

Beispiele für die organischen Alkali-Builder umfassen vorzugsweise Citrate, Polyacrylate, Salze von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure und Polyglyoxylate, wobei Trinatriumcitrat, Natriumpolyacrylate, Natriumsalze von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, Natriumpolyglyoxylate, die jeweils eine durchschnittliche Teilchengröße von nicht mehr als 500  $\mu\text{m}$  haben, besonders bevorzugt sind. Diese organischen Builder können einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehreren Verbindungen eingesetzt werden. Die durchschnittliche Partikelgröße wird nach einem der nachfolgend beschriebenen Verfahren gemessen. In dem Fall, wo die durchschnittliche Partikelgröße des Builders nicht unter 100  $\mu\text{m}$  liegt, wird jeder der Standardsiebe gemäß JIS Z 8801 5 min lang gerüttelt; dann wird in Abhängigkeit von der Größe der Öffnungen der Siebs der Gew.-%-Gehalt berechnet. In dem Fall, wo die durchschnittliche Partikelgröße weniger als 100  $\mu\text{m}$  beträgt, kann zur Messung der durchschnittlichen Partikelgröße ein Verfahren, das die Lichtstreuung ausnutzt, beispielsweise unter Verwendung des "PARTICLE ANALYSER" (hergestellt von Horiba, Ltd.) angewendet werden.

Beispiele für die anorganischen Alkali-Builder umfassen Carbonate, Bicarbonate, Sulfite, Silicate, Tripolyphosphate und andere Phosphate, kristalline Aluminosilicate und amorphe Aluminosilicate. Spezielle Beispiele dafür umfassen Alkalisalze wie z. B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsulfat, Natriumsesquicarbonat, Natriumsilicat (JIS Nr. 1 oder Nr. 2 Natriumsilicat); kristalline Silicat-Verbindungen, die eine Ionenaustrauscherkapazität von nicht weniger als 100  $\text{CaCO}_3$  mg/g haben; Phosphate (Alkalimetallsalze wie z. B. Natriumsalze und Kaliumsalze dieser) einschließlich Orthophosphate, Pyrophosphate, Tripolyphosphate, Metaphosphate, Hexametaphosphate und Phytinsäure; sowie kristalline und amorphe Natriumaluminosilicate.

Unter den oben genannten anorganischen Alkali-Buildern werden eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsulfat, Natriumaluminosilicaten und kristallinen Silicat-Verbindungen, die eine Ionenaustrauscherkapazität von nicht weniger als 100  $\text{CaCO}_3$  mg/g haben, bestehenden Gruppe, die alle eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise nicht mehr als 350  $\mu\text{m}$  haben, besonders bevorzugt. Die durchschnittliche Partikelgröße des anorganischen Builders kann nach derselben Meßtechnik wie jene für den organischen Builder, die oben erwähnt ist, erhalten werden. Außerdem können diese organischen Builder und anorganischen Builder in Kombination eingesetzt werden.

Der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff der vorliegenden Erfahrung hat die folgenden Eigen-schaften:

- (a) wenn er als wässrige Lösung oder dispergierte Lösung hergestellt wird, hat er in einer Konzentration von 1 g/l bei 20°C einen pH von nicht unter 8;
- (b) eine Mikroporenkapazität, gemessen mit einem Quecksilber-Porosimeter, von 100 bis 600  $\text{cm}^3/100\text{ g}$ ;
- (c) eine spezifische Oberfläche gemäß dem BET-Verfahren von 20 bis 700  $\text{m}^2/\text{g}$ ; und
- (d) eine Olabsorptions-Kapazität gemäß JIS K 5101 von nicht weniger als 100 ml/100 g, vorzugsweise nicht weniger als 150 ml/100 g,

wobei der poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff eine durchschnittliche Partikelgröße oder eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  hat. Die durchschnittliche Partikelgröße des alkalischen,

porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffs kann nach derselben Meßtechnik erhalten werden wie jene für die Builder, die oben erwähnt ist. Beispiele für die porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffe umfassen folgende:

1) Amorphe Aluminosilicatsalze

5 Beispiele für Verbindungen, die amorphe Aluminosilicatsalze als Hauptkomponente enthalten, umfassen "ALUMINUM SILICATE P820" (hergestellt von Degussa AG) und "TIXOLEX 25" (hergestellt von KOFAN CHEMICAL Co., Ltd.), wobei jene mit der folgenden allgemeinen Formel vorteilhafterweise bevorzugt verwendet werden können.

10 (1)  $x(M_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot y(SiO_2) \cdot w(H_2O)$ ,

worin M ein Alkalimetallatom wie z. B. ein Natriumatom oder ein Kaliumatom darstellt; x, y und w jeweils Molzahlen der Komponenten darstellen, welche allgemein in die folgenden Bereiche fallen:

15 0,2 ≤ x ≤ 2,0;

0,5 ≤ y ≤ 10,0; und

w ist eine willkürliche Zahl von Null (0) oder darüber.

20 (2)  $x(MeO) \cdot y(M_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot z(SiO_2) \cdot w(H_2O)$ ,

worin Me ein Erdalkalimetallatom wie z. B. Calciumatom oder ein Magnesiumatom darstellt; M ein Alkalimetallatom wie z. B. ein Natriumatom oder ein Kaliumatom darstellt; x, y, z und w jeweils Molzahlen der Komponenten darstellen, welche im allgemeinen in den folgenden Bereichen liegen:

25 0,001 ≤ x ≤ 0,1;

0,2 ≤ y ≤ 2,0;

0,5 ≤ z ≤ 10,0 und

w eine beliebige Zahl von Null (0) oder mehr ist.

30 Diese in (1) und (2) genannten amorphen Aluminosilicatsalze haben Ionenaustauscherkapazität

2) Calciumsilicate

35 Beispiele für Natriumsilicate umfassen "FLORITE R" (hergestellt von Tokuyama Soda Co., Ltd.) und "HUBERSORB™ 600" (hergestellt von J. M. Huber Corporation).

Unter den oben genannten porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffen werden amorphe Aluminosilicate mit einem Wassergehalt von 15 bis 30 Gew.-% bevorzugt, da die Neutralisierungsreaktionen dann mit Fettsäuren in vorteilhafter Weise ablaufen. Diese amorphen Aluminosilicate haben darüber hinaus vorzugsweise eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 0,1  $\mu$ m. Agglomerate davon haben vorzugsweise eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 50  $\mu$ m.

In Schritt (1) können ein neutraler oder saurer Builder und/oder sprühgetrocknete Partikel in irgendeiner Stufe den Komponenten zugesetzt werden. Durch Zusatz des neutralen oder sauren Builders und der sprühgetrockneten Partikel können die Löslichkeit und die Waschkraft weiter verbessert werden. Ferner werden die sprühgetrockneten Partikel zur Steuerung der Schüttdichte und der Ölmenge, die in dem Builder absorbiert wird, verwendet.

Die oben genannten neutralen oder sauren Builder, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, können ein oder mehrere organische oder anorganische Builder sein, die, wenn sie als wäbrige Lösung oder dispergierte Lösung bereitgestellt werden, in einer Konzentration von 1 g/l bei 20°C einen pH von weniger als 8 haben.

Beispiele für die neutralen oder sauren Builder umfassen insbesondere eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Natriumsulfat, Natriumchlorid, Zitronensäure, Polyacrylsäuren, partiell neutralisierten Polyacrylsäuren, Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, partiell neutralisierten Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure und nicht-dissoziierenden Polymeren wie z. B. Polyethylenglykolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen, Carboxymethylcellulose und kaltwasserlöslichen urethanisierten Polyvinylalkoholen bestehenden Gruppe. Von diesen sind jene bevorzugt, die eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 500  $\mu$ m, bevorzugter nicht mehr als 350  $\mu$ m haben. Besonders bevorzugt sind eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Natriumsulfat, Zitronensäure, Polyacrylsäuren, partiell neutralisierten Polyacrylsäuren, Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure und partiell neutralisierten Acrylsäuren und Maleinsäure bestehenden Gruppe.

Die sprühgetrockneten Partikel können Partikel sein, die durch Sprühtröcknung einer Aufschämmung, die eine oder mehrere anorganische oder organische Builder, die oben genannt wurden, enthält, nach einem bekannten Verfahren erhalten werden. Dabei werden Partikel bevorzugt, die durch Sprühtröcknung einer Aufschämmung erhalten werden, welche eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Tripolyphosphaten, Carbonaten, kristallinen oder amorphen Aluminosilicaten, Citraten, Natriumsulfat, Sulfiten, Polyacrylates, Salzen von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyglyoxalaten, nicht-dissoziierenden Polymeren wie z. B. Polyethylenglykolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen, Carboxymethylcellulose und kaltwasserlöslichen urethanisierten Polyvinylalkoholen, anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und

fluoreszierenden Farbstoffen bestehenden Gruppe, enthält. Darüber hinaus erfahren Partikel, die durch Sprüh-trocknung einer Aufschlämmlung, welche eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Carbonaten wie Natriumcarbonat, kristallinen Aluminosilikaten, Citraten, Natriumsulfat, Sulfiten wie Natriumsulfit, Polyacrylaten wie Natriumpolyacrylaten, Salzen von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure wie z. B. Natriumsalze von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyglyxolaten wie z. B. Natriumpolyglyxolaten, anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und fluoreszierenden Farbstoffen bestehenden Gruppe, enthalt, eine besondere Bevorzugung. Die sprühgetrockneten Partikel haben hier vorzugsweise eine durchschnittliche Partikelgröße von 100 bis 600  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 150 bis 400  $\mu\text{m}$ .

Der Wassergehalt der wäßrigen Aufschlämmlung beträgt vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugter 35 bis 60 Gew.-%. Bei der Herstellung der sprühgetrockneten Partikel können wahlweise ein oder mehrere anionische Tenside, kationische Tenside und nichtionische Tenside bis zu einer Menge von 40 Gew.-% den sprühgetrockneten Partikeln zugesetzt werden; auch andere Zusatzstoffe können in einer Menge von nicht über 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Durch jeweiliges Vermischen der Komponenten in der aus (a) und (b), die unten definiert sind, ausgewählten Zusammensetzung in Schritt () kann das Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialgemisch, das ein nichtionisches Tensid als Haupttensidkomponente enthält, hergestellt werden.

(a) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-Teile, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% als Gesamtmenge der Komponenten: nichtionisches Tensid und/oder die wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids, und die Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; 40 bis 90 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 85 Gew.-Teile, insbesondere 60 bis 80 Gew.-Teile Alkali-Builder und/oder alkalischer, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff; und 0 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-Teile neutraler oder saurer Builder.

(b) 10 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-Teile, insbesondere 20 bis 40 Gew.-Teile als Gesamtmenge der Komponenten: nichtionisches Tensid und/oder wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids, und die Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; 10 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-Teile, insbesondere 20 bis 60 Gew.-Teile des Alkali-Builders und/oder des alkalischen, porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffs; 0 bis 10 Gew.-Teile, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-Teile neutraler oder saurer Builder; und 10 bis 80 Gew.-Teile, vorzugsweise 15 bis 70 Gew.-Teile, insbesondere 20 bis 60 Gew.-Teile sprühgetrocknete Partikel.

Die Mischmethoden, die in Schritt (I) angewendet werden, sind nicht besonders limitiert. In dem Fall, wo die vorliegende Erfundung nach einem Chargenverfahren durchgeführt wird, können verschiedene Verfahren, für die beispielhaft (A) bis (C) unten angeführt sind, angewendet werden. Bei der Erläuterung der Mischverfahren von Schritt (), die unten angegeben ist, werden Alkali-Builder und/oder alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoffe sowie neutrale oder saure Builder und/oder sprühgetrocknete Partikel zusammenfassend als "Builder-Komponenten" bezeichnet.

(A) Mischverfahren, die die Schritte der Herstellung einer gemischten Lösung aus einem nichtionischen Tensid und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids mit einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, und anschließendes Vermischen der gemischten Lösung mit den Builder-Komponenten nach verschiedenen Verfahren, umfassen, können z. B. eines der folgenden Mischverfahren von (1) bis (4) sein. Dabei kann das Mischen noch bevorzugter in der Art erfolgen, daß die Temperatur des Mischers auf eine Temperatur, die nicht unter dem Schmelzpunkt der gemischten Lösung liegt, gebracht wird.

(1) Ein Mischverfahren, das die Schritte eines Einleitens jeder der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten nicht vorher vermischt) im voraus in einen Mischer; und anschließendes Zugeben der gemischten Lösung aus einem nichtionischen Tensid und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, und einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, umfaßt.

(2) Ein Mischverfahren, das die Schritte einer vorherigen Einleitung der vermischten Builder-Komponenten in einen Mischer und anschließendes Zugeben der gemischten Lösung aus einem nichtionischen Tensid und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, und einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, umfaßt.

(3) Ein Mischverfahren, das die Schritte eines gleichzeitigen Einleitens jeder der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten nicht vorher vermischt) und der gemischten Lösung in geringen Mengen umfaßt, wobei die gemischte Lösung ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, enthält.

(4) Ein Mischungsverfahren, das die Schritte der Einfüllung eines Teils der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten sind nicht vorher vermischt) im voraus in einen Mischer und dann gleichzeitiges Zuführen der restlichen Builder-Komponenten (Builder-Komponenten sind nicht vorher vermischt) und der gemischten Lösung gleichzeitig in kleinen Mengen in einen Mischer, wobei die gemischte Lösung ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids sowie eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, enthalten.

Von den obigen Mischungsverfahren (1) bis (4) wird ein Verfahren bevorzugt, das die Schritte einer vorherigen Einleitung jeder der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten sind nicht vorher vermischt) in einen Mischer; und anschließende Zugabe der gemischten Lösung aus einem nichtionischen Tensid und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, und einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, umfaßt.

Die Mischer und die Mischverfahren, die zur Herstellung der gemischten Lösung aus einem nichtionischen Tensid und einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, sind übrigens nicht besonders limitiert; es können irgendwelche allgemein bekannten Mischer und Mischverfahren angewendet werden. Dabei kann die gemischte

Lösung vorzugsweise durch Erhitzen auf eine Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt des nichtionischen Tensids oder dem der obigen Säurevorstufe hergestellt werden.

(B) Mischverfahren, die die Schritte eines Vermischens eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids mit Builder-Komponenten im voraus und dann Zugabe der obigen Säurevorstufe zu dem oben genannten Gemisch nach verschiedenen Methoden umfassen, sind beispielsweise die folgenden Mischverfahren (1) bis (4). Dabei kann das Vermischen vorteilhafterweise so ausgeführt werden, daß die Temperatur des Mischer auf eine Temperatur nicht unter der des Schmelzpunktes der höherschmelzenden Komponente, des nichtionischen Tensids oder der obigen Säurevorstufe, gebracht wird.

- (1) Ein Mischungsverfahren, das die Schritte einer vorherigen Einleitung jeder der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten sind nicht vorher vermischt) in einen Mischer, Zugabe eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids zu den Builder-Komponenten und anschließende Zugabe der obigen Säurevorstufe zu dem oben genannten Gemisch umfaßt.
- (2) Ein Mischungsverfahren, das die Schritte einer Einleitung jeder der Builder-Komponenten, die vorher vermischt wurden, in einen Mischer; Zugabe eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids zu den Builder-Komponenten und dann Zugabe der oben genannten Säurevorstufe zu dem obigen Gemisch umfaßt.

- (3) Ein Mischungsverfahren, das die Schritte einer gleichzeitigen Einleitung jeder der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten nicht vorher vermischt) und eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids in kleinen Mengen in einen Mischer; und anschließende Zugabe der obigen Säurevorstufe zu dem genannten Gemisch, umfaßt.
- (4) Ein Mischungsverfahren, das die Schritte der vorherigen Einleitung eines Teils der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten sind nicht im voraus vermischt) in einen Mischer; gleichzeitiges Einleiten der verbleibenden Builder-Komponenten (Builder-Komponenten sind nicht vorher vermischt) und eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids in kleinen Mengen in einen Mischer; und anschließende Zugabe der obigen Säurevorstufe zu dem obigen Gemisch umfaßt.

- (C) Als Beispiele für Mischungsverfahren, die die Schritte einer gleichzeitigen Zusatzes und Vermischens eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie der obigen Säurevorstufe mit Builder-Komponenten nach verschiedenen Verfahren umfassen, können die folgenden Mischverfahren (1) bis (4) genannt werden. Dabei kann das Vermischen bevorzugter durch Erhitzen des Mischer zu einer Temperatur nicht unter dem Schmelzpunkt der höher schmelzenden Verbindung, dem nichtionischen Tensid oder der oben erwähnten Säurevorstufe, ausgeführt werden.

- (1) Ein Mischverfahren, das die Schritte einer vorherigen Einleitung jeder der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten vorher nicht vermischt) in einen Mischer; und dann gleichzeitige Zugabe eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie der obigen Säurevorstufe zu den Builder-Komponenten umfaßt.

- (2) Ein Mischverfahren, das die Schritte einer vorherigen Einleitung jeder der Builder-Komponenten in einen Mischer; und dann gleichzeitige Zugabe eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie der obigen Säurevorstufe zu den Builder-Komponenten umfaßt.

- (3) Ein Mischverfahren, das den Schritt einer gleichzeitigen Einleitung der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten nicht vorher vermischt), eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie der obigen Säurevorstufe in kleinen Mengen in einen Mischer umfaßt.

- (4) Ein Mischverfahren, das die Schritte einer vorherigen Einleitung eines Teils der Builder-Komponenten (Builder-Komponenten nicht vorher vermischt) in einen Mischer; gleichzeitiges Einleiten der verbleibenden Builder-Komponenten (Builder-Komponenten nicht vorher vermischt), eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie der obigen Säurevorstufe in kleinen Mengen in einen Mischer, umfaßt.

In dem Fall, wo die vorliegende Erfindung nach einem kontinuierlichen Verfahren durchgeführt wird, werden die Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien in einem kontinuierlichen Verfahren zuerst vermischt oder gleichzeitig vermischt und dann granuliert; die Verfahren der Zuführung der Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien sind nicht besonders limitiert. Es können beispielsweise verschiedene Verfahren, die unten in (1) bis (5) beschrieben sind, angewendet werden.

(1) Ein Verfahren der kontinuierlichen Zuführung jeder der Komponenten für die Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien ohne ein vorheriges Vermischen.

(2) Ein Verfahren der kontinuierlichen Zuführung der Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien umfassend (a) ein Gemisch aus Builder-Komponenten, die im voraus vermischt wurden, und (b) eine gemischte Lösung aus einem nichtionischen Tensid und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie einer Säurevorstufe eines anionischen Tensids, die zu einer Lamellenorientierung fähig ist.

(3) Ein Verfahren zur kontinuierlichen Zuführung der Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien, die (a) ein Gemisch der im voraus vermischten Builder-Komponenten, (b) ein nichtionisches Tensid und eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids, und (c) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, umfassen.

(4) Ein Verfahren der kontinuierlichen Zuführung der Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien, die (a) ein Gemisch aus zwei oder mehreren Bestandteilen der Builder-Komponenten, die vorher vermischt wurden, (b) die verbleibenden Builder-Komponenten, und (c) eine gemischte Lösung eines nichtionischen Tensids und/oder einer wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, umfassen.

(5) Ein Verfahren der kontinuierlichen Zuführung von Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien, die (a) ein Gemisch aus zwei oder mehreren Bestandteilen der Builder-Komponenten, die im voraus vermischt

wurden, (b) die restlichen Builder-Komponenten, (c) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wässrige Lösung eines nichtionischen Tensids, und (d) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, umfassen.

Unter den obigen Zuführungsverfahren sind die Verfahren (2) bis (5) für Builder-Komponenten, deren Pulver-eigenschaften schlechte Fluidität und ein Zusammenbacken umfassen, besonders nützlich.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien kontinuierlich granuliert werden, nachdem ein nichtionisches Tensid und/oder eine wässrige Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, und Builder-Komponenten vorher in einem Chargenverfahren miteinander vermischt wurden, das dabei resultierende Gemisch kann kontinuierlich dem Granulierungsprozeß zugeführt werden. Sowohl im Fall eines Chargenverfahrens wie auch im Fall eines kontinuierlichen Verfahrens können die flüssigen Komponenten, nämlich ein nichtionisches Tensid und/oder eine wässrige Lösung eines nichtionischen Tensids; eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; und eine gemischte Lösung eines nichtionischen Tensids und/oder einer wässrigen Lösung eines nichtionischen Tensids, sowie eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, vorzugsweise durch Spritzen zugeführt werden.

Beispiele für Vorrichtungen, die für Schritt (I) in der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendet werden, umfassen die folgenden: Für den Fall, daß das erfundungsgemäße Verfahren nach einem Chargenprozeß durchgeführt wird, sind die Vorrichtungen (1) bis (4) vorzusehen.

(1) Ein Mischer, der eine Rührwerkswelle im inneren Teil eines Mischbehälters und Rührblätter an der Rührwerkswelle zur Durchführung des Vermischens der Komponenten enthält. Speziifische Beispiele umfassen einen Henschel-Mischer (hergestellt von Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.); einen Hochgeschwindigkeitsmischer (Fukae Powtec Corp.); und einen Vertikal-Granulator (hergestellt von Powrex Corp.). Besonders bevorzugt ist ein Mischer, der eine Rührwerkswelle, die entlang der Mittellinie eines horizontalen zylindrischen Mischbehälters angeordnet ist, und Rührblätter, die an der Rührwerkswelle angeordnet sind, enthält, um damit ein Vermischen der Komponenten durchzuführen, z. B. ein Lödige-Mischer (hergestellt von Matsuzaka Giken Co., Ltd.) und PLOUGH SHARE-Mischer (hergestellt von PACIFIC MACHINERY & ENGINEERING CO., LTD.).

(2) Ein Mischer, der einen rotierbaren V-förmigen Mischbehälter zum Vermischen der Komponenten enthält, beispielsweise ein V-Typ-Mischer (hergestellt von Fuji Paudal Co., Ltd.).

(3) Ein Mischer, der ein spiralförmiges Bandrührblatt in einem halbzylindrischen, nicht drehbaren Behälter enthält, um so das Vermischen der Komponenten durchzuführen, beispielsweise ein Bandschneckenmischer (hergestellt von Fuji Paudal Co., Ltd.).

(4) Ein Mischer, der eine Schnecke enthält, die eine parallel zur Behälterwand angeordnete rotierende Welle aufweist, wobei sich die Schnecke in einem konischen Behälter dreht, um ein Vermischen der Komponenten durchzuführen, z. B. Nauta-Mischer (hergestellt von Hosokawa Micron Corp.) und SV-Mischer (Shinko Panteck Co., Ltd.).

Beispiele für Vorrichtungen, die vorzugsweise für einen kontinuierlichen Prozeß verwendet werden, umfassen die in (1) bis (3) angegebenen Vorrichtungen:

(1) Ein kontinuierlicher Mischer zum Vermischen der Komponenten, der einen vertikalen Zylinder mit einer Pulverzufuhröffnung und einer Hauptwelle, die in Rührblatt aufweist, umfaßt, wobei die Hauptwelle von einem oberen Lager getragen wird, und der vertikale Zylinder eine offene Seite zum Entladen hat, beispielsweise ein Flexo-Mischer (hergestellt von Powrex Corp.).

(2) Ein kontinuierlicher Mischer, der eine Scheibe mit Rührstiften umfaßt, in den die Ausgangsmaterialien auf den oberen Bereich der Scheibe aufgebracht werden, die Scheibe mit hoher Geschwindigkeit rotiert, um dadurch ein Vermischen der Komponenten durch Scherkräfte zu erreichen, z. B. Flow Jet Mixer (hergestellt von Funken Powtecs, Inc.), und Spiral Pin Mixer (hergestellt von PACIFIC MACHINERY & ENGINEERING CO., LTD.).

(3) Ein kontinuierlicher Mischer, der eine Rührwerkswelle, die im inneren Teil des Rührbehälters angeordnet ist, und Rührblätter, die an der Welle angeordnet sind, enthält, um ein Vermischen der Komponenten durchzuführen. Es wird speziell ein kontinuierlicher Henschel-Mischer (hergestellt von Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.) verwendet. Ferner können Vorrichtungen wie z. B. ein Hochgeschwindigkeitsmischer (Fukae Powtec Corp.) und ein vertikaler Granulator (hergestellt von Powrex Corp.) als kontinuierliche Mischvorrichtungen eingesetzt werden. Bevorzugung erfährt ein kontinuierlicher Mischer, der eine Rührwerkswelle entlang der Mittellinie eines horizontalen, zylindrischen Mischbehälters und an der Rührwerkswelle angeordnete Rührblätter enthält, zur Durchführung des Vermischens der Komponenten, z. B. ein Lödige-Mischer (hergestellt von Matsuzaka Giken Co., Ltd.) und ein PLOUGH SHARE-MISCHER (hergestellt von PACIFIC MACHINERY & ENGINEERING CO., LTD.).

## SCHRITT (II)

Schritt (II) ist ein Verfahren zur Herstellung eines granulierten Produktes, wobei ein in Schritt (I) erhaltenes Gemisch verwendet wird. In Schritt (II) kann die Temperatur des Gemisches, das in Schritt (I) erhalten wurde, auf eine Temperatur eingestellt werden, die ausreichend ist, um die Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, zu neutralisieren, nämlich auf eine Temperatur, die hoch genug ist, daß sowohl nichtionische Tensid wie auch die oben genannte Säurevorstufe in flüssigem Zustand vorliegen. Die Temperatur wird so eingestellt, wie oben erwähnt, so daß ein Alkali-Builder und/oder ein alkalischer, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff mit hoher Effizienz mit der obigen Säurevorstufe reagieren gelassen wird, wobei

ein koaguliertes (geliertes) Produkt erhalten wird.

In dem Fall, wo in Schritt (I) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids vorher mit der obigen Säurevorstufe unter Erhalt einer gemischten Lösung vermischt werden, wird die Temperatur des Gemisches auf A), eine Temperatur, die nicht niedriger als der Schmelzpunkt der gemischten 5 Lösung ist, eingestellt. In dem Fall, wo anderseits in Schritt (I) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids und die obige Säurevorstufe ohne vorheriges Vermischen zugesetzt werden, wird die Temperatur des Gemisches auf B), eine Temperatur, die nicht unter dem Schmelzpunkt der Komponente mit dem höheren Schmelzpunkt liegt, eingestellt.

Die Temperatur, die eingestellt wird, ist hier nicht besonders limitiert, so lange sie höher ist als die in A) oder B) 10 angegebenen Schmelzpunkte, die zur Beschleunigung der Reaktion vorgegeben sind. In der Praxis ist allerdings ein bevorzugter Temperaturbereich der, der 0 bis 50°C über dem gegebenen Schmelzpunkt, bevorzugter der, der 10 bis 30°C über dem gegebenen Schmelzpunkt liegt.

Um den Ablauf der Reaktion zu beschleunigen, kann in geeigneter Weise in Schritt (I) oder (II) Wasser zugesetzt werden. Alternativ kann eine wäßrige Alkali-Lösung, z. B. eine wäßrige Natriumsilicat-Lösung, eine wäßrige 15 Natriumhydroxid-Lösung oder eine wäßrige Kaliumhydroxid-Lösung in einer Menge zugesetzt werden, die nicht über dem Äquivalent für die Neutralisierung der Säurevorstufe liegt, in Schritt (I) oder (II) zugesetzt werden.

Wenn die Reaktion vorstanset geht, wird an der Oberfläche der alkalischen Pulver z. B. der Builder und Öl-absorbierenden Träger ein koaguliertes (geliertes) Produkt, das ein nichtionisches Tensid trägt, gebildet; das gebildete koagulierte Produkt dient nicht nur als Bindemittel im Granulierungsprozeß in Schritt (II) zu wirken, sondern auch zur Verbesserung der Trägerkraft der Pulveroberfläche für das nichtionische Tensid, um wahrscheinlich dadurch eine Exsudation zu verhindern. Obgleich die Temperatur des Granulierungsproduktes bei Beendigung des Schrittes (II) nicht besonders limitiert ist, so ist eine Temperatur, die nicht weniger als 10°C, bevorzugter nicht weniger als 20°C über dem in A) oder B) angegebenen Schmelzpunkt liegt, bevorzugt. Allgemein gilt, je höher die Reaktionstemperatur ist, desto schneller läuft die Reaktion ab; allerdings ist es wünschenswert, eine für industrielle Zwecke geeignete Temperatur auszuwählen. Wenn die Temperatur um 10°C über dem angegebenen Schmelzpunkt liegt, bilden sich die koagulierten (gelierten) Produkte effizienter, was in hohem Maße vorteilhaft ist.

Im Granulierungsprozeß von Schritt (II), der oben beschrieben ist, wird in bestimmten Fällen die Temperatur im Rührmischer auf eine gegebene Temperatur eingestellt. In einem solchen Fall wird ein Rührmischer, der Funktionen zur leichten Temperaturregelung hat, bevorzugt. Bevorzugt wird beispielsweise ein Rührmischer, der mit einer Ummantelung ausgestattet ist, die geeignet ist, warmes Wasser hindurchfließen zu lassen und so die Temperatur im Inneren der Ummantelung so einzustellen, daß sie über dem Schmelzpunkt des nichtionischen Tensids und der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, liegt, da in diesem Fall die Temperatur des Rührmischers leicht gesteuert werden kann. Um das granulierte Produkt bei Beendigung von Schritt (II), der oben beschrieben wurde, mit einer gewünschten Temperatur herzustellen, wird die Temperatur der Ummantelung in geeigneter Weise gesteuert.

Unter dem Gesichtspunkt einer hochwirksamen Bildung der koagulierten (gelierten) Produkte, die oben erwähnt sind als Bindemittel während eines Taumeins und Granulierens des Rührmischers verwendet werden, wird unter den Mischern ein Rührmischer bevorzugt, der eine Rührwerkswelle entlang einer Mittellinie des Rührmischers und Rührblättern an der Rührwerkswelle angeordnet enthält. Beispiele für Rührmischer derartiger Konstruktionen umfassen Vorrichtungen wie z. B. Henschel-Mischer (hergestellt von Mitsui Miike Machinery Co., Ltd.), Hochgeschwindigkeits-Mischer (Fukasawa Corp.) und ein Vertikal-Granulator (hergestellt von Powers Corp.). Besondere Bevorzugung zur Vermischung der Komponenten erfährt ein Mischer, der eine Rührwerkswelle entlang der Mittellinie eines horizontalen, zylindrischen Mischbehälters und an der Rührwerkswelle angeordnete Rührblätter enthält, z. B. ein Lüdige-Mischer (hergestellt von Matsuzaka Giken Co., Ltd.) und ein PLOUGH SHARE-Mischer (hergestellt von PACIFIC MACHINERY & ENGINEERING CO., LTD.). Für den Fall, daß der Rührmischer mit Rührblättern ausgestattet ist, ist die Froude-Zahl, die unten definiert wird, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugter 1,2 bis 3,0, basierend auf der Rotation der Rührblätter des Rührmischers. Wenn die Froude-Zahl 4 überschreitet, wird die Rührkraft zu stark, wodurch leicht granulierte Produkte mit einer breiten Korngrößenverteilung produziert werden. Wenn die Froude-Zahl weniger als 1 ist, wird die Mischwirkung schlecht, wodurch leicht granulierte Produkte mit einer breiten Korngrößenverteilung hergestellt werden.

Die Froude-Zahl ist hier wie folgt definiert:

$$Fr = V^2/(R \times g)$$

worin Fr für eine Froude-Zahl steht, V für eine Umfangsgeschwindigkeit im Bereich der Spitze eines Rührblattes (m/s) steht, R für den Rotationsradius (m) eines Rührblattes steht und g für die Erdbeschleunigung (m/s<sup>2</sup>) steht.

Obgleich die Granulierungszeit in Schritt (II) für einen Granulierungsprozeß nach einem Chargenverfahren oder die durchschnittliche Verweilzeit zum Granulieren in einem kontinuierlichen Prozeß zum Erzielen eines gewünschten granulierten Produktes nicht besonders limitiert ist, beträgt die Granulierungszeit oder die durchschnittliche Verweilzeit vorzugsweise 2 bis 20 min, bevorzugter 3 bis 10 min. Unter dem Gesichtspunkt der Beschleunigung der Neutralisationsreaktion beträgt die Granulierungszeit oder die durchschnittliche Verweilzeit vorzugsweise nicht weniger als 2 min; unter dem Gesichtspunkt der Produktivität beträgt die Granulierungszeit oder die durchschnittliche Verweilzeit vorzugsweise nicht mehr als 20 min.

## SCHRITT DER HERSTELLUNG EINES OBERFLÄCHENÜBERZUGS

Zum Zwecke eines Überziehens der Oberfläche des granulierten Produktes, das nach dem Granulierungsprozeß in Schritt (II) erhalten wurde, kann das erfundungsgemäße Verfahren außerdem einen Schritt des Überziehens der Oberfläche umfassen, bei dem ein feines Pulver als Oberflächenüberzug (Oberflächenbeschichtung) 5 zugesetzt wird. Durch Überziehen der Oberfläche des granulierten Produktes werden Fluidität und Nicht-Zusammenbacken des granulierten Produktes verbessert, was in hohem Maße vorteilhaft ist. Der Oberflächenüberzug erfolgt nach dem Granulierungsprozeß, denn bei einem Zusatz zu Beginn oder mittan im Granulierungsprozeß wird der Oberflächenüberzug in den inneren Teil des granulierten Produktes eingearbeitet, wodurch die Verbesserungen bei der Fluidität und beim Nicht-Zusammenbacken des granulierten Produktes 10 unzureichend werden. In diesem Zusammenhang bezeichnet "nach dem Granulierungsprozeß" einen Punkt, wo ein granuliertes Produkt mit einer gewünschten durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 250 bis 1500  $\mu\text{m}$  bei der Granulierung hergestellt wird. Das feine Pulver hat vorzugsweise eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$ . Dies bedeutet, daß irgendwie feines Pulver verwendet werden kann, so lange es zu der Zeit, zu der das feine Pulver die Oberfläche des granulierten Produktes überzieht, eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  aufweist, eingeschlossen der Fall, wo ein Agglomerat aus feinem Pulver, das eine durchschnittliche Partikelgröße von 20 bis 30  $\mu\text{m}$  hat, zerkleinert wird, und dann das granulierte Produkt während des Schrittes des Überziehens der Oberfläche damit beschichtet wird. Wenn die durchschnittliche Partikelgröße 10  $\mu\text{m}$  überschreitet, wird der prozentuale Anteil einer Beschichtung der Oberfläche des granulierten Produktes erniedrigt, wodurch es unmöglich wird, das gewünschte nichtionische Wasch- 20 (Reinigungs-)mittel-Granulat zu erhalten.

Die durchschnittliche Partikelgröße des oben erwähnten feinen Pulvers kann nach einem Verfahren, das eine Lichtstreuung ausnützt, z. B. mit einem "PARTICLE ANALYSER" (hergestellt von Horiba, Ltd.) oder durch eine mikroskopische Betrachtung gemessen werden.

Bevorzugt Beispiele für die Oberflächenüberzüge umfassen Aluminiumsilicate wegen ihrer Wirkung als 25 Calcium-einfangende Agents beim Waschen, wobei Aluminosilicate mit einer durchschnittlichen primären Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  besonders bevorzugt sind. Die Aluminosilicate können kristallin oder amorph sein. Außer den Aluminosilicaten werden anorganische Pulver wie z. B. Calciumsilicate, Siliciumdioxid, Bentonit, Talk, Ton, amorphe Siliciumdioxid-Derivate, Silicat-Verbindungen wie kristalline Silicat-Verbindungen, die jeweils eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  haben, ebenfalls bevorzugt. Beispiele für die Aluminosilicate sind als Materialien für anorganische Builder und den porösen, Öl-absorbierenden Träger bereits aufgeführt worden. Es können auch Metallsäifen, die eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  haben, in ähnlicher Weise eingesetzt werden.

Von den oben genannten Materialien sind ein oder mehrere Materialien, ausgewählt aus der aus kristallinen oder amorphen Aluminosilicaten, Calciumsilicaten und kristallinen Silicat-Verbindungen, die eine Ionenaustauscherkapazität von nicht weniger als 100  $\text{mg CaCO}_3/\text{mg/g}$  haben, bestehenden Gruppe bevorzugt, wobei kristalline oder amorphe Aluminosilicate und Calciumsilicate eine besondere Bevorzugung erfahren.

Die Menge des feinen Pulvers, die verwandt wird, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugter 1 bis 15 Gew.-Teile, insbesondere 2 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des granulierten Produktes. Wenn die Menge des feinen Pulvers 20 Gew.-Teile übersteigt, wird die Fluidität schlecht und es wird leicht ein 40 pulviger Staub erzeugt, was unerwünschterweise zu Unannehmlichkeiten für den Verbraucher führt. Wenn die Menge andererseits weniger als 0,5 Gew.-Teile beträgt, wird die Herstellung eines Pulvers mit guter Fluidität schwierig.

Die Vorrichtungen, die beim Schritt des Überziehens der Oberfläche verwendet werden, sind nicht besonders limitiert, es können irgendwelche bekannten Mischer verwendet werden, wobei die in den Schritten (I) und (II) oben beispielhaft erwähnten Mischer bevorzugt werden. Insbesondere die in Schritt (II) angegebenen Mischer werden geeigneterweise eingesetzt.

Das nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat der vorliegenden Erfindung wird durch die Schritte (I) und (II), vorzugsweise durch die Schritte (I) und (II) und einen Schritt des Überziehens der Oberflächen (Oberflächenbeschichtung) hergestellt. Schritt (II) und der Schritt des Überziehens der Oberfläche können beispielsweise in einem Chargenprozeß durchgeführt werden, wobei die in der Beschreibung von Schritt (II) angegebenen Vorrichtungen verwendet werden. Für den Fall, daß Schritt (II) und der Schritt des Überziehens der Oberfläche in einem kontinuierlichen Prozeß durchgeführt werden, können Vorrichtungen verwendet werden, die einen derartigen Aufbau haben, daß Zufuhr der Ausgangsmaterialien und Entnahme des granulierten Produktes kontinuierlich durchgeführt werden.

Wenn die vorliegende Erfindung als Chargenverfahren durchgeführt wird, können die Schritte (I) und (II) oder Schritte (I), (II) und der Schritt des Überziehens der Oberfläche in derselben Vorrichtung durchgeführt werden, wobei ein Rührmischer wie in Schritt (II) verwendet wird, benutzt wird. In Schritt (I) erfolgt eine partielle Granulierung; und nach Beendigung von Schritt (I) wird das Gemisch weiter gemischt und gerührt, wodurch die Granulierung weiter fortschreitet. Wenn die Schritte (I), (II) und der Schritt eines Überziehens der Oberflächen in derselben Vorrichtung durchgeführt werden, werden besonders solche Vorrichtungen bevorzugt, die einen Rührmischbehälter aufweisen, der eine horizontale Rührwerkswelle entlang der Mittellinie des horizontalen zylindrischen Mischbehälters enthält.

Wenn die vorliegende Erfindung als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird, können die Schritte (I) und (II) in derselben Vorrichtung durchgeführt werden, wobei ein Rührmischer wie er in Schritt (II) eingesetzt wird, verwendet wird. Die Schritte (I) und (II) oder Schritt (II) und der Schritt des Überziehens der Oberflächen, oder die Schritte (I), (II) und der Schritt des Überziehens der Oberflächen können kontinuierlich in derselben Vorrichtung durchgeführt werden, wenn ein Mischbehälter verwendet wird, der eine unterteilt Struktur (z. B.

durch Bereitstellung von Trennplatten) aufweist, der senkrecht zu der Wand entlang der Richtung der Rührwerkswelle angeordnete Unterteilungen aufweist, wobei der Mischbehälter einen Rührmechanismus umfaßt, der eine horizontale Rührwerkswelle entlang der Mittellinie des horizontalen, zylindrischen Mischbehälters aufweist.

5 Außerdem beträgt die Menge jedes der oben genannten Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien, die in den Mischer geführt werden, unabhängig davon, ob ein Chargenprozeß oder ein kontinuierlicher Prozeß durchgeführt werden, in jeder Stufe vorzugsweise nicht mehr als 70 Vol.-%, bevorzugter 15 bis 40 Vol.-% des gesamten Volumens. Wenn die Menge 70 Vol.-% übersteigt, wird die Mischungseffizienz für die Wasch-(Reinigungs)-mittel-Ausgangsmaterialien in dem Mischer leicht in unvorteilhafte Weise vermindert.

10 Darüber können in den Schritten (I) und (II) der vorliegenden Erfindung oder aber nach dem Schritt des Überziehens der Oberflächen die folgenden Zusatzstoffe zugegeben werden:

(1) Bleichmittel

15 Beispiele hierfür umfassen Natriumpercarbonat, Natriumperborat, Natriumsulfat-Wasserstoffperoxid-Additionsverbindungen und dgl.

(2) Enzyme

20 Die Enzyme sind nicht besonders limitiert, und es können irgendwelche bekannten Enzyme, die im allgemeinen für Wasch-(Reinigungs)-mittel verwendet werden, eingesetzt werden. Bevorzugt sind Protease, Cellulase, Amylase und Lipase.

(3) Tensidpulver

25 Beispiele dafür umfassen pulvige anionische Tenside wie z. B. Alkylbenzolsulfonate, Alkyl- oder Alkenylestertersulfate, Alkyl- oder Alkenylsulfate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäuresalze,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäureester, Alkyl- oder Alkenylethercarboxylate und Seifen; pulvige ampholytische Tenside wie z. B. ampholytische Tenside des Carboxebain-Typs und des sulfonierten Betain-Typs; pulvige kationische Tenside wie z. B. di-lange kettige quaternäre Ammoniumsalze.

(4) ANDERE ZUSATZSTOFFE

Beispiel für weitere Zusatzstoffe umfassen Bläuungsmittel, Mittel zur Verhinderung eines Zusammenbackens, Antioxidanzien, fluoreszierende Farbstoffe, photoaktivierte Bleichmittel, Duftstoffe und Mittel zur Verhinderung einer erneuten Verschmutzung, wobei keines dieser Zusatzstoffe einer besonderen Beschränkung unterliegt; es können auch irgendwelche Zusatzstoffe verwendet werden, die im allgemeinen für Wasch-(Reinigungs)-mittel verwendet werden.

Bei Anwendung des erfundungsgemäßen Granulierungsverfahrens ist das resultierende Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat dadurch vorteilhaft, daß es hinsichtlich der Zusammensetzung kaum einer Beschränkung unterliegt, da das Verhältnis der Pulverausgangsmaterialien und des nichtionischen Tensids, die die Ausgangsmaterialien des Wasch-(Reinigungs)-mittels bilden, willkürlich gewählt werden können, ohne daß die folgenden Beschränkungen hinsichtlich der Zusammensetzung bestehen: (1) eine Beschränkung in der Zusammensetzung bei dem Granulierungsprozeß, indem eine Hydratisierung von waschaktiven Salzen ausgenutzt wird, und (2) eine Beschränkung in der Zusammensetzung, um die Sicherheit im Verfestigungs- und Zerkleinerungsverfahren sicherzustellen.

Außerdem können Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulatzusammensetzungen, die anionische Tensid als Hauptkomponente enthalten und die nach Verfahren hergestellt werden, die in den japanischen Offenlegungsschriften Nr. 60-72999, 60-96698, 61-69897, 61-76597, 61-27290, 1-311200, 2-29500, 3-33199, 3-115400, 3-146599, 4-81500 und 5-86400 sowie in den japanischen ungeprüften Veröffentlichungen Nr. 6-502212 und 6-506720 offenbart sind, in einem geeigneten Verhältnis der Zusammensetzung zugemischt werden.

Das in der vorliegenden Erfindung erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat hat vorzugsweise die folgenden Eigenschaften:

(1) eine Schüttdichte von 0,6 bis 1,2 g/ml, vorzugsweise 0,7 bis 1,0 g/ml;

55 (2) eine durchschnittliche Partikelgröße, gemessen nach einem unten beschriebenen Verfahren, von 250 bis 800  $\mu$ m, vorzugsweise 300 bis 600  $\mu$ m;

(3) eine Fluidität, ausgedrückt als Fließzeit, welche einen Zeitraum darstellt, der zum Heruntertropfen von 100 ml Pulver aus einem Trichter, wie er bei der Messung der Schüttdichte gemäß JIS K 3362 verwendet wird, erforderlich ist, von nicht mehr als 10 s, vorzugsweise nicht mehr als 8 s;

60 (4) Eigenschaften eines Zusammenbackens, beurteilt durch die Siebermeabilität, die nach einem unten erläuterten Verfahren bestimmt wird, von nicht weniger als 90%, vorzugsweise nicht weniger als 95%;

(5) eine Exsudation, bestimmt durch eine grobe Untersuchung, gemessen nach dem in den Beispielen unten angegebenen Verfahren, von zwei Graden oder besser, vorzugsweise von einem Grade.

Unter dem Gesichtspunkt der Löslichkeit des erhaltenen Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulats ist die Schüttdichte vorzugsweise nicht mehr als 1,2 g/ml. Unter dem Gesichtspunkt der Löslichkeit des Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulats ist die durchschnittliche Partikelgröße vorzugsweise nicht mehr als 800  $\mu$ m, und unter dem Gesichtspunkt einer Verhinderung der Erzeugung von Pulverstaub vorzugsweise nicht weniger als 250  $\mu$ m. Unter dem Gesichtspunkt einer leichten Handhabung des resultierenden Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulats

beträgt die Fluidität, ausgedrückt als Fließzeit, vorzugsweise nicht mehr als 10 s. Unter dem Gesichtspunkt einer Verhinderung des Zusammenbackens bei der Lagerung ist das Zusammenbacken, bewertet durch die Siebpermeabilität, vorzugsweise nicht weniger als 90%. Die Exsudation beträgt unter dem Gesichtspunkt einer Verhinderung des Haftens des nichtionischen Tensid-enthaltenden Granulats an Fördereinrichtungen vorzugsweise zwei Grad oder besser bestimmt durch die Groß-Untersuchung.

Bei Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats unterliegt das nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat nur geringen Restriktionen hinsichtlich der Zusammensetzung, wobei keine Restriktion hinsichtlich bestimmter verwandelter Materialien besteht; hat das Produkt eine hohe Schüttdichte, weiter einen höheren Gehalt an nichtionischem Tensid, hervorragende Pulverfluidität, zeigt kein Zusammenbacken und ist frei von Exsudation

## BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele detaillierter erläutert, ohne dadurch den Schutzmfang der vorliegenden Erfindung zu beschränken.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen werden die folgenden Komponenten verwendet:

"DENSE ASH, ZEOLITE 4A", hergestellt von Tosoh Corporation;  
"PULVERIZED LIGHT ASH" (Pulversierte leichte Asche) erhalten durch Pulverisieren von "LIGHT ASH" (leichte Asche, hergestellt von Tosoh Corporation) unter Verwendung eines Atomisators (hergestellt von Fuji Paudal Co., Ltd.);

amorphes Aluminosilikat, hergestellt von Kao Corporation.

Die pH-Werte der Buidler, des porösen, Öl-absorbierenden Trägerstoffs, die in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendet wurden, waren, wenn sie als wässrige Lösung oder dispergierte Lösung vorlagen, bei einer Konzentration von 1 g/l und bei 20°C wie folgt:

DENSE ASH	11,1
LIGHT ASH	11,1
PULVERIZED LIGHT ASH	11,0
ZEOLITE 4A	9,8
Amorphes Aluminosilikat	10,4
Natriumsulfat	7,1

## BEISPIEL 1

25 Gew.-Teile eines nichtionischen Tensids und 10 Gew.-Teile einer Fettsäure, die in Tabelle 1 angegeben sind, wurden vermischt, während das Gemisch unter Herstellung einer gemischten Lösung auf eine Temperatur von 70°C erwärmt wurde. Als nächstes wurden 35 Gew.-Teile DENSE ASH, 10 Gew.-Teile ZEOLITE 4A und 20 Gew.-Teile amorphes Aluminosilikat in einen Löffige-Mischer (hergestellt von Matsuzaki Giken Co., Ltd.; Kapazität: 20 l; ausgestattet mit einer Ummantelung) gegeben; dann wurde das Röhren mit dem Mischer, der eine Hauptachse (150 Upm) und einen Zerhacker (4 000 Upm) hatte, begonnen. Außerdem wurde auf 75°C erwärmtes Wasser mit einer Durchflusgeschwindigkeit von 10 l/min in die Ummantelung geleitet. Dem obigen Gemisch wurde die gemischte Lösung unter Röhren über einen Zeitraum von 4 min zugesetzt, und nachdem das gesamte Gemisch 6 min gerührt worden war, wurde das resultierende nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat entnommen. Die gesamte zugeführte Menge betrug 4 kg. Die Schüttdichte, die durchschnittliche Partikelgröße, die Fluidität, die Eigenschaften des Zusammenbackens und der Exsudation des so erhaltenen nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats wurden gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben.

Die Schüttdichte wurde hier nach einem Verfahren gemäß JIS K 3362 gemessen. Die durchschnittliche Partikelgröße wurde durch Rütteln von Standardsieben gemäß JIS Z 8801 gemessen, wobei 5 min lang gerüttelt wurde und dann der prozentuale Gewichtsanteil in Abhängigkeit von der Öffnungsgröße der Siebe berechnet wurde. Die Fluidität des Pulvers wurde durch die Zeit, die zum Herafallen von 100 ml Pulver aus einem Trichter, der bei der Messung der Schüttdichte gemäß JIS K 3362 verwendet wurde, erforderlich ist, bewertet. Das Testverfahren für die Eigenschaften des Zusammenbackens war wie folgt:

## VERFAHREN ZUR UNTERSUCHUNG EINES ZUSAMMENBACKENS

Es wurde eine deckellose Box mit den Abmessungen 10,2 cm Länge, 6,2 cm Breite und 4 cm Höhe aus Filterpapier (TOYO FILTERPAPIER NR. 2) hergestellt, indem das Filterpapier an vier Ecken geklemmt wurde. 50 g Probe wurden in diese Box gegeben, dann wurden eine Acrylharzplatte mit einem Gewicht von 15 g und eine Bleiplatte (oder eine Eisenplatte) mit einem Gewicht von 250 g auf die Probe gelegt. Die obige Box wurde in einem Thermostaten bei konstanter Feuchtigkeit unter Bedingungen einer Temperatur von 30°C und einer Feuchtigkeit von 80% gehalten. Das Zusammenbacken nach 7 Tagen wurde durch Berechnung der Permeabilität, wie es unten erläutert ist, bewertet.

## [PERMEABILITÄT]

Eine Probe, die nach der Behandlung in einem Thermostaten — wie oben erwähnt — erhalten worden war, wurde vorsichtig auf ein feuchtes Drahtnetz (oder ein Sieb mit 5 mm x 5 mm Maschenweite) gegeben und dann

das Gewicht des Pulvers, das durch das nette ging, gemessen. Die Permeabilität, bezogen auf die Probe, die nach Behandlung in einem Thermostaten erhalten worden war, wurde nach der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Permeabilität (\%)} = \frac{\text{Gewicht des Pulvers, das durch das Drahtnetz geht (g)}}{\text{Gewicht der Probe, die nach der Behandlung erhalten wurde (g)}} \times 100$$

Das Testverfahren für die Eigenschaften der Exsudation waren wie folgt:

#### Exsudations-Testverfahren

15 Die Exsudationsbedingungen wurden durch die grobe Untersuchung einer gemischten Lösung aus einem nichtionischen Tensids und einer Fettsäure am Bodenbereich der Box, die nach dem Test auf Zusammenbacken erhalten worden war, beurteilt; wobei die Prüfung an einer Seite durchgeführt wurde, mit der das Pulver nicht in Kontakt gekommen war. Die Beurteilung der Exsudations-Eigenschaften wurde an einem Bereich eines angefeuchteten Teils durchgeführt, wobei der Bodenbereich der Box in 1 bis 5 Grade eingeteilt war. Jeder Grad wurde wie folgt festgelegt:

- Grad 1: Nicht angefeuchtet.
- Grad 2: Etwa 1/4 des Bereiches ist angefeuchtet.
- Grad 3: Etwa 1/2 der Fläche ist angefeuchtet.
- Grad 4: Etwa 3/4 des Bereiches ist angefeuchtet.
- Grad 5: Der gesamte Bereich ist angefeuchtet.

#### BEISPIEL 2

30 Die Ausgangsmaterialien, die in Tabelle 1 aufgelistet sind, wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben einer Granulierungsbehandlung unterworfen, wobei nichtionisches Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat erhalten wurde. Danach wurden 8 Gew.-Teile ZEOLITE 4A, das zum Überzischen der Oberflächen verwendet wurde, in einen Lödige-Mischer, der das nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat enthielt, gefüllt, das erhaltene Gemisch wurde 1,5 min lang gerührt, anschließend wurde das resultierende überzogene nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat entnommen. Das nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Resultate sind in Tabelle 3 aufgeführt.

#### BEISPIEL 3

40 40 Gew.-% DENSE ASH, 10 Gew.-Teile ZELITE 4A und 20 Gew.-Teile amorphes Aluminosilikat, wobei jede der Komponenten in Tabelle 1 aufgelistet ist, wurden in einen Lödige-Mischer (hergestellt von Matsuzaka, Giken Co., Ltd.; Kapazität: 20 l; ausgestattet mit einer Ummantelung) gefüllt, dann wurde mit dem Rühren begonnen. Zu der obigen Mischung wurden 25 Gew.-Teile nichtionisches Tensid und 5 Gew.-Teile einer Fettsäure, die in Tabelle 1 angegeben sind, wobei diese auf 75°C erhitzt werden waren, gleichzeitig unter Röhren über einen Zeitraum von 3 min in den Mischer gegeben, ohne daß das nichtionische Tensid und die Fettsäure vorher vermischt worden waren. Danach wurde das gesamte Gemisch 6 min lang gerührt. Das Röhren wurde übrigens mit einem Mischer durchgeführt, der eine Hauptachse (150 Upm) und einen Zerhacker (4 000 Upm) hatte, wobei warmes Wasser von 75°C mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 10 l/min in die Ummantelung geleitet wurde. Außerdem wurden 8 Gew.-Teile ZEOLITE 4A, das als Oberflächenüberzug verwendet wurde, in einen Lödige-Mischer gegeben, der das nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat enthielt; das erhaltene Gemisch wurde 1,5 min lang gerührt; anschließend wurde das resultierende beschichtete nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat entnommen. Das überzogene nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat, das oben erhalten worden war, wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Resultate sind in Tabelle 55 3 angegeben

#### BEISPIEL 4

25 Gew.-Teile eines nichtionischen Tensids und 10 Gew.-Teile Alkylschwefelsäure, die in Tabelle 1 aufgelistet sind, wurden unter Erwärmen des Gemisches auf eine Temperatur von 30°C vermischt, um so eine gemischte Lösung herzustellen. Als nächstes wurden 40 Gew.-Teile DENSE ASH, 5 Gew.-Teile ZEOLITE 4A und 20 Gew.-Teile amorphes Aluminosilikat in einen Lödige-Mischer (hergestellt von Matsuzaka Giken Co., Ltd.; Kapazität: 20 l; mit einer Ummantelung ausgestattet) gegeben, dann wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit Röhren begonnen. In die Ummantelung wurde übrigens Wasser mit einer Temperatur von 40°C bei einer Fließgeschwindigkeit von 10 l/min eingeleitet. Zu dem obigen Gemisch wurde die gemischte Lösung gegeben, wobei 4 min lang gerührt wurde. Nachdem die gesamte Mischung 6 min lang gerührt worden war, wurden 8 Gew.-Teile ZEOLITE 4A als Oberflächenüberzug zugefügt, dann wurde das erhaltene Gemisch 1,5 min lang gerührt. Danach wurde das resultierende nichtionische Wasch-(Reinigungs)-mittel-Granulat entnommen. Das

oben erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben.

## BEISPIELE 5 BIS 9

Die Ausgangsmaterialien für jedes der in den Tabellen 1 und 2 aufgelisteten Beispiele wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben einer Granulierungsbehandlung und einer Behandlung des Überziehen der Oberfläche unterzogen, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Das in jedem Beispiel erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Beurteilungsresultate sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben.

## VERGLEICHSBESPIEL 1

Die in Tabelle 2 angegebenen Ausgangsmaterialien wurden einer Granulierungsbehandlung und einer Behandlung zum Überziehen der Oberflächen in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben unterzogen, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Das erhalten nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Beurteilungsresultate sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben. In die Ummantelung wurde übrigens kaltes Wasser mit einer Temperatur von 10°C und einer Fließgeschwindigkeit von 10 l/min eingeleitet. Die Rührzeit nach Zugabe des nichtionischen Tensids betrug 6 min. Außerdem war die Rührzeit beim Überziehen der Oberflächen 1,5 min.

## VERGLEICHSBESPIEL 2

Die in Tabelle 2 aufgelisteten pulvigen Ausgangsmaterialien wurden in einem Nauta-Mischer hergestellt von Hosokawa Micron Corp.; Kapazität: 30 l; ausgestattet mit einer Ummantelung) gegeben, dann wurde mit Röhren (20 Upm) begonnen. Warmes Wasser mit einer Temperatur von 75°C wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von 10 l/min in die Ummantelung geleitet. Zur dem obigen Gemisch wurde unter Röhren über einen Zeitraum von 4 min ein nichtionisches Tensid gegeben. Danach wurde das gesamte Gemisch 20 min lang gerührt. Außerdem wurden 8 Gew.-Teile ZEOLITE 4A, das als Oberflächenüberzug verwendet wurde, in den obigen Mischer gegeben, das erhaltene Gemisch wurde 1,5 min lang gerührt, anschließend das resultierende überzogene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat entnommen. Die gesamte zugeführte Menge war 5 kg. Das oben erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben.

## VERGLEICHSBESPIEL 3

Die in Tabelle 2 aufgelisteten Ausgangsmaterialien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben einer Granulierungsbehandlung und einer Behandlung zum Überziehen der Oberflächen unterzogen, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Das erhalten nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und die Bewertungsresultate sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

## VERGLEICHSBESPIEL 4

Die in Tabelle 2 aufgelisteten Ausgangsmaterialien wurden einer Granulierungsbehandlung und einer Behandlung zum Überziehen der Oberflächen unterzogen wie dies in Beispiel 1 beschrieben ist, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Das erhalten nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die entsprechenden Zusammensetzungen und die Bewertungsresultate sind in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

TABELLE 1

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50	Zusammensetzung (Gew.-Teile)	Beispiele						
		1	2	3	4	5	6	7
nichtionisches Tensid	Polyoxyethylen- dodecylether*1	25	25	25	25	25		
wässrige LÖsung eines nichtioni- schen Tensids	Polyoxyethylen- dodecylether, Wasser 5 %						30	15
Fettsäure	Palmitinsäure (durchschnittl. Partikelgröße: 20 µm)	10	5	5		5	5	5
Seife	Natriumpalmitat							
Alkansulfon- säure	Laurylsulfon- säure				10			
Lineare Alkyl- benzolsulfon- säure	Dodecylbenzol- sulfonsäure							
Alkali-Builde	DENSE ASH (durchschnittl. Partikelgröße: 290 µm)	35	40	40	40	30	30	35
	PULVERIZED LIGHT ASH (durchschnittl. Partikelgröße: 8 µm)							35

55

60

65

Zusammensetzung (Gew.-Teile)		Beispiele						
		1	2	3	4	5	6	7
Alkali-Builder	ZEOLITE 4A (durchschnittl. Partikelgröße: 3 $\mu$ m)	10	10	10	5	10	10	10
	Kristallines Silicat (durchschnittl. Partikelgröße: 30 $\mu$ m)							
Alkalischer, poröser Öl-ab- sorbierender Trägerstoff	Amorphes Alu- minosilikat* <sup>2</sup> (durchschnittl. Partikelgröße: 10 $\mu$ m)	20	20	20	20	20	25	
Neutraler oder saurer Builder	Natriumsulfat (durchschnittl. Partikelgröße: 280 $\mu$ m)					10		

\*1: Durchschnittliche Molzahl im Ethylenoxid-Addukt = 8;  
Schmelzpunkt: 15°C; HLB 10,14

\*2: Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$   
Kapazität der Mikroporen = 245  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ , spezif. Ober-  
fläche = 64  $\text{m}^2/\text{g}$ ; Ölabsorptionskapazität = 180 ml/100 g;  
Wassergehalt nach 1 h Trocknen bei 800°C = 26,5 %, pri-  
märe Partikelgröße = 0,05  $\mu$ m.

TABELLE 2

5	Zusammensetzung (Gew.-Teile)		Beispiele		Vergleichsbeispiele			
			8	9	1	2	3	4
10	nichtionisches Tensid	Polyoxyethylen- dodecylether*1	25	25	25	30	25	25
15	wässrige Lösung eines nichtioni- schen Tensids	Polyoxyethylen- dodecylether, Wasser 5 %						
20	Fettsäure	Palmitinsäure (durchschnittl. Partikelgröße: 20 µm)	5	5	5			
25	Seife	Natriumpalmitat						5
30	Alkansulfon- säure	Laurylsulfon- säure						
35	Lineare Alkyl- benzolsulfon- säure	Dodecylbenzol- sulfonsäure					5	
40	Alkali-Builder	DENSE ASH (durchschnittl. Partikelgröße: 290 µm)	40	40	40	40	40	40
45		PULVERIZED LIGHT ASH (durchschnittl. Partikelgröße: 8 µm)						

55

60

65

Zusammensetzung (Gew.-Teile)		Beispiele		Vergleichsbeispiele			
		8	9	1	2	3	.4
Alkali-Builder	ZEOLITE 4A (durchschnittl. Partikelgröße: 3 µm)	10	10	10	10	10	10
	Kristallines Silicat (durchschnittl. Partikelgröße: 30 µm)		10				
Alkalischer, poröser Öl-ab- sorbierender Trägerstoff	Amorphes Alu- minosilicat* <sup>2</sup> (durchschnittl. Partikelgröße: 10 µm)	20	20	20	20	20	20
Neutraler oder saurer Builder	Natriumsulfat (durchschnittl. Partikelgröße: 280 µm)						

\*1: Durchschnittliche Molzahl im Ethylenoxid-Addukt = 8;  
Schmelzpunkt: 15°C; HLB 10,14

\*2: Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$   
Kapazität der Mikroporen = 245  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ , spezif. Ober-  
fläche = 64  $\text{m}^2/\text{g}$ ; Ölabsorptionskapazität = 180  $\text{ml}/100 \text{ g}$ ;  
Wassergehalt nach 1 h Trocknen bei 800°C = 26,5 %, pri-  
märe Partikelgröße = 0,05 µm.

TABELLE 3

Oberflächenbeschichtung (Gew.-Teile)	Beispiele Nr.							Vergleichsbeispiele					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
ZEOLITE 4A (durchschnittliche Partikelgröße 3 $\mu\text{m}$ )	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Amorphes Aluminosilicat* <sup>2</sup> (durchschnittliche Partikelgröße 10 $\mu\text{m}$ )						3							
Ummantelungstemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	75	75	75	40	75	75	75	75	10	75	75	75	75
Schüttdichte (g/ml)	0,81	0,83	0,83	0,83	0,81	0,84	0,84	0,86	0,75	0,66	0,75	0,73	0,73
Durchschnittliche Partikelgröße ( $\mu\text{m}$ )	440	420	425	410	415	395	380	415	420	525	240	450	515
Fluidität (s)	7,2	6,9	6,9	7,2	7,0	6,8	7,2	6,7	6,8	10,4	kein Hemm- barfäl- len	10,2	10,0

Oberflächenbeschichtung (Gew.-Teile)	Beispiele Nr.							Vergleichsbeispiele					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
Zusammenbacken (Permeabilität) (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	73	70	70
Exudations-Eigenschaften	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1	1-2	1-2	4-5	4-5	4-5

\*2: Zusammensetzung:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$   
 Mikroporen-Kapazität =  $245 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ ; spezifische Oberfläche =  $64 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  
 Ölabsorptionskapazität =  $180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ; Wassergehalt nach 1 h Trocknen bei  
 $800^\circ\text{C} = 26,5 \text{ %}$ ; primäre Partikelgröße =  $0,05 \text{ } \mu\text{m}$ .

## BEISPIEL 10

Eine Aufschlammung, die einen Wassergehalt von 50 Gew.-% hatte, wurde sprühgetrocknet, wobei sprühge-

trocknete Partikel mit der folgenden Zusammensetzung erhalten wurden:

ZEOLITE 4A	12,9 Gew.-Teile
Natriumsulfat	5,0 Gew.-Teile
5 Natriumstearat	1,0 Gew.-Teil
Natriumsalz von	0,1 Gew.-Teil
Carboxymethylcellulose	
Wasser	1,0 Gew.-Teil

10 Die in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Ausgangsmaterialien wurden einer Granulierungsbehandlung und einer Behandlung zum Überziehen der Oberflächen in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 beschrieben unterzogen, wobei die oben erhaltenen sprühgetrockneten Partikel verwendet wurden; auf diese Weise wurde ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten. Das erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Bewertungsresultate sind in den Tabellen 4, 5 und 6 angegeben

15

#### BEISPIEL 11

20 Eine Aufschämmung mit einem Wassergehalt von 50 Gew.-% wurde sprühgetrocknet, wobei die sprühgetrockneten Partikel der folgenden Zusammensetzung erhalten wurden:

ZEOLITE 4A	13,9 Gew.-Teile
Natriumsulfat	5,0 Gew.-Teile
25 Natriumsalz von	0,1 Gew.-Teil
Carboxymethylcellulose	
Wasser	1,0 Gew.-Teil

30 Die in den Tabellen 4 und 5 aufgelisteten Ausgangsmaterialien wurden einer Granulierungsbehandlung und einer Behandlung zum Überziehen der Oberflächen — wie dies in Beispiel 2 beschrieben ist — unterzogen, wobei die oben erhaltenen sprühgetrockneten Partikel verwendet wurden, und wobei nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Das erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.

35 Die entsprechenden Zusammensetzungen und Bewertungsresultate sind in den Tabellen 4, 5 und 6 angegeben.

#### BEISPIEL 12.

25 Gew.-Teile eines nichtionischen Tensids und 5 Gew.-Teile einer Fettsäure, die in Tabelle 4 angegeben sind, wurden vermischt, wobei das Gemisch auf eine Temperatur von 70°C erwärmt wurde, um so eine gemischte Lösung herzustellen. Als nächstes wurden 30 Gew.-Teile der gemischten Lösung, 40 Gew.-Teile DENSE ASH, 10 Gew.-Teile ZEOLITE 4A und 20 Gew.-Teile amorphes Aluminosilikat kontinuierlich in einen FLEXOMIX 160 (hergestellt von Powrex Corp.) gefüllt und vermischt. Dabei war die zugeführte Gesamtmenge 250 kg/h und die Rotationsgeschwindigkeit der Hauptwelle war 3000 Upm. Die gemischte Lösung wurde in das obige Gemisch in den Mischer gesprühlt, wobei eine Ein-Fluid-Düse bei einem Druck von 2 kg/cm<sup>2</sup> verwendet wurde. Als nächstes wurden die vermischten Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien kontinuierlich in einen Lödige-Mischer KM-150D (hergestellt von Matsuzaka Giken Co., Ltd.; mit einer Ummantelung ausgestattet) geführt, um eine Granulierung durchzuführen. Zu dieser Zeit betrug die Rotationsgeschwindigkeit der Hauptwelle 105 Upm, die Rotationsgeschwindigkeit des Zerhackers 3440 Upm; in die Ummantelung wurde warmes Wasser mit einer Temperatur von 75°C und einer Fließgeschwindigkeit von 10 l/min geleitet. Die durchschnittliche Verweilzeit betrug übrigens 6,1 min.

Ferner wurden 100 Gew.-Teile der oben erhaltenen granulierten Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien und 8 Gew.-Teile ZEOLITE 4A kontinuierlich zugeführt und in einem kontinuierlichen Mischer, der denselben Aufbau wie der oben erwähnte Lödige-Mischer hatte (Kapazität 40 l; hergestellt von Kao Corporation), vermischt, wobei nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Dabei betrug die Rotationsgeschwindigkeit der Hauptwelle 130 Upm, die Rotationsgeschwindigkeit des Zerhackers 4000 Upm; in die Ummantelung wurde warmes Wasser mit einer Temperatur von 75°C und einer Fließgeschwindigkeit von 10 l/min geleitet. Die durchschnittliche Verweilzeit betrug übrigens 1,5 min. Das erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Bewertungsresultate sind in den Tabellen 4, 5 und 6 angegeben.

#### BEISPIEL 13

Wasch-(Reinigungs-)mittel-Materialien, die dieselbe Zusammensetzung wie in Beispiel 12 hatten, wurden kontinuierlich in einen Lödige-Mischer KM-150D (hergestellt von Matsuzaka Giken Co., Ltd.; ausgestattet mit einer Ummantelung) geführt, um gleichzeitig ein Vermischen und Granulieren durchzuführen. Dabei betrug die zugeführte Gesamtmenge 250 kg/h, die Rotationsgeschwindigkeit der Hauptwelle war 105 Upm und die Rotationsgeschwindigkeit des Zerhackers betrug 3440 Upm; Wasser mit einer Temperatur von 75°C wurde mit einer

Fließgeschwindigkeit von 10 l/min in die Ummantelung geleitet. Die durchschnittliche Verweilzeit betrug übrigens 6,0 min. Die gemischte Lösung wurde in dem Mischer zu dem obigen Gemisch gespritzt, wobei eine Ein-Fluid-Düse und ein Druck von 2 kg/cm<sup>2</sup> verwendet wurden. Der Schritt des Überziehens des granulierten Produktes wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 12 durchgeführt, wobei nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat erhalten wurde. Das erhaltene nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die entsprechenden Zusammensetzungen und Bewertungsrangfolgen sind in den Tabellen 4, 5 und 6 angegeben.

TABELLE 4

Zusammensetzung (Gew.-Teile)		Beispiele			
		10	11	12	13
Nichtionisches Tensid	Polyoxyethylen-dodecylether*1	25	25	25	25
Fettsäure	Palmitinsäure	5	5	5	5
Alkali-Builder	DENSE ASH (durchschnittl. Partikelgröße: 290 µm)	20	20	40	40
	ZEOLITE 4A (durchschnittl. Partikelgröße: 3 µm)	10	10	10	10
Alkalischer poröser, ölabsorbierender Trägerstoff	Amorphes Alumino-silicat*2 (durchschnittl. Partikelgröße: 10 µm)	20	20	20	20

\*1: Durchschnittliche Molzahl im Ethylenoxid-Addukt = 8;  
Schmelzpunkt: 15°C; HLB 10,14

\*2: Zusammensetzung: Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>; Kapazität der Mikroporen = 245 cm<sup>3</sup>/100 g;  
spezifische Oberfläche = 64 m<sup>2</sup>/g;  
Ölabsorptionskapazität = 180 ml/100 g; Wassergehalt nach 1 h Trocknen bei 800°C = 26,5 %;  
primäre Partikelgröße = 0,05 µm

TABELLE 5

5	Zusammensetzung (Gew.-Teile)	Beispiele			
		10	11	12	13
10	ZEOLITE 4A	12,9	13,9		
	Natriumsulfat	5,0	5,0		
	Natriumstearat	1,0			
	Natriumsalz von Carboxymethyl- cellulose	0,1	0,1		
	Wasser	1,0	1,0		
25	Oberflächen- überzug	ZEOLITE 4A (durchschnittl. Par- tikelgröße 3 µm)	8	8	8
	Ummantelungstemperatur (°C)		75	75	75

\*3: Beispiel 10: Schüttdichte: 0,45 g/ml; durchschnittliche Partikelgröße: 245 µm  
 Beispiel 11: Schüttdichte: 0,69 g/ml; durchschnittliche Partikelgröße: 215 µm

TABELLE 6

45		Beispiele			
		10	11	12	13
50	Schüttdichte (g/ml)	0,75	0,82	0,83	0,82
55	Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	395	380	425	415
60	Fluidität (s)	6,8	6,7	6,7	6,8
65	Zusammenbacken (Permeabilität) (%)	100	100	100	100
	Exsudations-Eigenschaften	1-2	1-2	1-2	1-2

Wie aus den obigen Resultaten klar wird, hat jedes der nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat der Beispiele 1 bis 13, die nach dem erfüllungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, eine hohe Schüttdichte,

gute Fluidität, zeigt kein Zusammenbacken und ist frei von Exsudation. Bei Durchführung des Granulierens bei einer Temperatur von unter 10°C wurde dagegen ein Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat mit schlechter Fluidität und Exsudation erhalten (Vergleichsbeispiel 1). Auch die folgenden Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulate hatten schlechte Fluidität, zeigten Zusammenbacken und Exsudation: Das Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat, das keine Säurevorstufen (Fettsäuren) eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, enthielt (Vergleichsbeispiel 2); das Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat, das mit einer Säurevorstufe (linearer Alkylbenzolsulfonsäure) eines anionischen Tensids, das keine Lamellenorientierung hat, formuliert wurde (Vergleichsbeispiel 3); und das Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat, das mit einer Seife anstelle einer Säurevorstufe vermischt war (Vergleichsbeispiel 4).

Es ist offensichtlich, daß die beschriebene vorliegende Erfindung in mannigfalter Weise verändert werden kann. Solche Veränderungen werden nicht als ein Verlassen des Geistes und des Umfangs der Erfindung angesehen, alle derartigen Modifikationen, die einem Fachmann auf diesem Gebiet offensichtlich sind, sollen im Schutzmfang der folgenden Ansprüche eingeschlossen sein.

## Patentansprüche

15

1. Verfahren zur Herstellung eines nichtionischen Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulats, das die folgenden Schritte umfaßt:

- (I) Vermischen der folgenden Komponenten (i) bis (iii)
- (i) ein nichtionisches Tensid und/oder eine wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids;
- (ii) eine Säurevorstufe eines anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist;
- (iii) mindestens ein Alkali-Builder und/oder ein alkalisches, poröses, Öl-absorbierender Trägerstoff, um ein Gemisch der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien zu erhalten, das die nichtionische Tensid als Haupttensid-Komponente enthält; und
- (II) Erwärmen des in Schritt (I) erhaltenen Gemisches in einem Rührmischer bis zu einer Temperatur, die geeignet ist, die Säurevorstufe des anionischen Tensids zu neutralisieren, und Granulieren während der Rührmischer zur Erhöhung der Schüttdichte taumelt, wobei ein nichtionisches Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat mit einer Schüttdichte von 0,6 bis 1,2 g/ml erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das nichtionische Tensid ein Polyoxyethoxyalkylether ist, welcher ein Ethylenoxid-Addukt mit einem linearen oder verzweigten, primären oder sekundären Alkohol, der 10 bis 20 Kohlenstoffatome hat, ist, wobei das Addukt Ethylenoxid in einer durchschnittlichen Molzahl von 5 bis 15 enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids eine wäßrige Lösung eines Polyoxyethoxyalkylethers ist, wobei der Polyoxyethoxyalkylether ein Ethylenoxid-Addukt mit einem linearen oder verzweigten, primären oder sekundären Alkohol, der 10 bis 20 Kohlenstoffatome hat, ist, wobei das Addukt Ethylenoxid in einer durchschnittlichen Molzahl von 5 bis 15 enthält; und wobei der Wassergehalt der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids nicht mehr als 15 Gew.-% ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, indem die Säurevorstufe des anionischen Tensids, die zu einer Lamellenorientierung fähig ist, aus der aus gestrigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, Alkylschwefelsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\alpha$ -sulfonierte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen und Polyoxyethoxyalkyletherschwefelsäuren, deren Alkyl-Elemente 10 bis 22 Kohlenstoffatome haben und deren Ethylenoxid-Elemente eine durchschnittliche Molzahl von 0,2 bis 2,0 haben, bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in dem die Menge der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung geeignet ist, 5 bis 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Menge des nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids, beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der Alkali-Builder aus der aus organischen oder anorganischen pulvigen Bildern, die, wenn sie als wäßrige Lösung oder dispergierte Lösung hergestellt werden, bei 20°C und einer Konzentration von 1 g/l jeweils eines pH von nicht weniger als 8 haben, bestehenden Gruppe ausgewählt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, in dem der Alkali-Builder aus einer oder mehreren Verbindungen besteht, die aus der aus Tripolyphosphaten, Carbonaten, Bicarbonaten, Sulfiten, Silikaten, kristallinen Aluminosilikaten, Citraten, Polyacrylaten, Salzen von Polymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, und Polyglyoxylaten ausgewählt (ist) sind und jeweils eine durchschnittliche Partikelgröße von nicht mehr als 500  $\mu$ m (hat) haben.

8. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der alkalische, poröse, Öl absorbiende Trägerstoff die folgenden Eigenschaften hat:

- (a) wenn er als wäßrige Lösung oder dispergierte Lösung hergestellt ist, bei 20°C und einer Konzentration von 1 g/l einen pH von nicht weniger als 8;
- (b) eine Kapazität der Mikroporen, gemessen mit einem Quicksilberporosimeter, von 100 bis 800  $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ ;
- (c) eine spezifische Oberfläche gemäß dem BET-Verfahren von 20 bis 700  $\text{m}^2/\text{g}$ ; und
- (d) eine Ölabsorptionskapazität gemäß JIS K 5101 von nicht weniger als 100 ml/100 g,

wobei der alkalische poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff eine durchschnittliche Partikelgröße oder eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  hat.

9. Verfahren nach Anspruch 8, in dem alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der aus amorphen Aluminosilikaten und Calciumsilikaten bestehenden Gruppe, mit einer durchschnittlichen primären Partikelgröße von nicht mehr als 10  $\mu\text{m}$  ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, in dem der alkalische, poröse, Öl-absorbierende Trägerstoff ein amorphes

Aluminosilicat ist, das einen Wassergehalt von 15 bis 30 Gew.-% hat, eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 0,1  $\mu\text{m}$  und eine durchschnittliche Partikelgröße von Agglomeraten desselben von nicht mehr als 50  $\mu\text{m}$  aufweist.

5 11. Verfahren nach Anspruch 1, in dem Schritt (I) durchgeführt wird, indem eine gemischte Lösung, die durch Vermischen eines nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung eines nichtionischen Tensids mit der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, erhalten wird, verwendet wird; und nachfolgend Schritt (II) ausgeführt wird, indem auf eine Temperatur nicht unter einem Schmelzpunkt der erhaltenen gemischten Lösung erhitzt wird.

10 12. Verfahren nach Anspruch 1, in dem Schritt (I) ausgeführt wird, indem das nichtionische Tensid und/oder die wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids, sowie die Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, ohne vorheriges Mischen zugesetzt werden; und anschließend Schritt (II) durch Erhitzen auf eine Temperatur nicht unter dem höchsten Schmelzpunkt der zugesetzten Verbindungen durchgeführt wird.

15 13. Verfahren nach Anspruch 1, in dem außerdem in irgendeiner Stufe im Schritt (I) mindestens ein neutraler oder saurer Builder und sprühgetrocknete Partikel desselben zugesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, in dem dem neutrale oder saure Builder aus der aus organischen oder anorganischen Builders bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wobei diese Builder, wenn sie als wäßrige Lösung oder dispergierte Lösung hergestellt werden, bei 20°C und einer Konzentration von 1 g/l einen pH von weniger als 8 haben.

20 15. Verfahren nach Anspruch 14, in dem der neutrale oder saure Builder eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Natriumsulfat, Zitronensäure, Polyacrylsäuren, partiell neutralisierten Polyacrylsäuren, Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure sowie partiell neutralisierten Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure bestehenden Gruppe, ist.

16. Verfahren nach Anspruch 13, in dem die sprühgetrockneten Partikel Partikel sind, die durch Sprühtröcknen einer wäßrigen Aufschlammung, die einen oder mehrere organische oder anorganische Builder enthält, erhalten wird.

25 17. Verfahren nach Anspruch 16, in dem die sprühgetrockneten Partikel Partikel sind, die durch Sprühtröcknung einer Aufschlammung, die eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der aus Carbonaten, kristallinen Aluminosilikaten, Citraten, Natriumsulfat, Sulfaten, Polyacrylaten, Salzen von Copolymeren aus Acrylsäure und Maleinsäure, Polyglyoxylaten, anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und fluoreszierenden Farbstoffen bestehenden Gruppe, enthält, erhalten werden.

30 18. Verfahren nach Anspruch 1 oder 13, in dem die Menge der Wasch-(Reinigungs-)mittel-Ausgangsmaterialien, die in Schritt (I) verwendet wird, unter den folgenden Zusammensetzungen (a) und (b) ausgewählt wird:

35 (a) insgesamt 10 bis 60 Gew.-Teile der Komponenten: nichtionisches Tensid und/oder wäßrige Lösung eines nichtionischen Tensids, und Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; 40 bis 90 Gew.-Teile Alkali-Builder und/oder alkalischer, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff; und 0 bis 10 Gew.-Teile neutraler oder saurer Builder;

40 (b) insgesamt 10 bis 60 Gew.-Teile der folgenden Komponenten: nichtionisches Tensid und/oder wäßrige Lösung des nichtionischen Tensids, und Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist; 10 bis 80 Gew.-Teile Alkali-Builder und/oder alkalischer, poröser, Öl-absorbierender Trägerstoff; 0 bis 10 Gew.-Teile neutraler oder saurer Builder; und 10 bis 80 Gew.-Teile sprühgetrocknete Partikel.

45 19. Verfahren nach Anspruch 1, 11 oder 12, in dem Schritt (II) durchgeführt wird, indem ein Rührmischer, der mit einer Ummantelung ausgestattet ist, welche geeignet ist, warmes Wasser hindurchfließen zu lassen, wobei die Temperatur des warmen Wassers, das durch die Ummantelung fließt, auf eine Temperatur eingestellt ist, die höher ist als (A) oder (B), die unten definiert sind, verwendet wird:

50 (A) ein Schmelzpunkt der folgenden gemischten Lösung für den Fall, daß Schritt (I) unter Verwendung einer gemischten Lösung, die durch Mischen des nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids mit der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, erhalten wird, durchgeführt wird;

55 (B) ein Schmelzpunkt der folgenden Verbindung, die den höchsten Schmelzpunkt unter den folgenden Komponenten hat, für den Fall, daß Schritt (I) durch Zusetzen des nichtionischen Tensids und/oder der wäßrigen Lösung des nichtionischen Tensids, sowie der Säurevorstufe des anionischen Tensids, das zu einer Lamellenorientierung fähig ist, ohne vorheriges Vermischen durchgeführt wird.

60 20. Verfahren nach Anspruch 19, in dem das Granulierungs-Verfahren von Schritt (II) in einem Rührmischer durchgeführt wird, der eine Rührwerkswelle entlang einer Mittellinie des horizontalen Zylinders und an dieser Rührwerkswelle angeordnete Rührblätter umfaßt.

21. Verfahren nach Anspruch 20, in dem das Granulierungs-Verfahren unter den Bedingungen einer Fröude-Zahl von 1 bis 4, bezogen auf die Rotation der in Schritt (II) verwendeten Rührmischer angeordneten Rührblätter, durchgeführt wird.

65 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, in dem das Granulierungs-Verfahren in Schritt (II) 2 bis 20 min lang durchgeführt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 1, in dem Schritt (I) und Schritt (II) in demselben Mischer durchgeführt werden.

70 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, das zusätzlich ein Vermischen des granulierten Produktes, das in Schritt (II) erhalten wurde, mit feinem Pulver umfaßt, um dadurch Oberflächen des granulierten Produktes mit feinem Pulver zu überziehen.

25. Verfahren nach Anspruch 24, in dem das feine Pulver eine durchschnittliche primäre Partikelgröße von nicht mehr als 10 µm hat, und in dem die verwendete Menge des feinen Pulvers 0,5 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des granulierten Produktes, beträgt.

26. Verfahren nach Anspruch 25, in dem das feine Pulver aus einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der aus kristallinen oder amorphen Aluminosilikaten und Calciumsilikaten bestehenden Gruppe, besteht. 5

27. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das erhältliche nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat eine durchschnittliche Partikelgröße von 250 bis 800 µm hat.

28. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das erhältliche nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat eine Fluidität mit einer Fließzeit von nicht mehr als 10 Sekunden hat, wobei die Fließzeit ein Zeitraum ist, 10 der erforderlich ist, um 100 ml Pulver aus einem Trichter, der in einer Messung der Schüttdichte gemäß JIS K 3362 verwendet wird, herunterrieseln zu lassen.

29. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das erhältliche nichtionische Wasch-(Reinigungs-)mittel-Granulat ein Zusammenbacken mit einer Siebpermeabilität von nicht weniger als 90% aufweist. 15

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**